

SÉRIE A, N° 2538

N° D'ORDRE :

3410

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN NEUDÖRFFER

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTION DU FLUOR
SUR LE THIOPHÈNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 avril 1952 devant la Commission d'examen.

MM. HACKSPILL	<i>Président.</i>
CHRÉTIEN	} <i>Examineurs.</i>
JACQUINOT	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1953

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : **NEUDÖRFFER.**

Prénom : **Jean.**

Date de la soutenance : 21 avril 1952.

Série A, n° 2538. Numéro d'ordre : 3410.

NEUDÖRFFER (Jean). — Contribution à l'étude de l'action du fluor sur le thiophène. *Paris, Masson, 1953. In-8°, 44 p., 4 fig.*

Th. Doct. Sc. Phys., Paris, 1952. Série A, 2538, N° 3410.

NEUDÖRFFER (Jean). — Contribution à l'étude de l'action du fluor sur le thiophène. *Paris, Masson, 1953. In-8°, 44 p., 4 fig.*

Th. Doct. Sc. Phys., Paris, 1952. Série A, 2538, N° 3410.

NEUDÖRFFER (Jean). — Contribution à l'étude de l'action du fluor sur le thiophène. *Paris, Masson, 1953. In-8°, 44 p., 4 fig.*

Th. Doct. Sc. Phys., Paris, 1952. Série A, 2538, N° 3410.

NEUDÖRFFER (Jean). — Contribution à l'étude de l'action du fluor sur le thiophène. *Paris, Masson, 1953. In-8°, 44 p., 4 fig.*

Th. Doct. Sc. Phys., Paris, 1952, Série A, 2538, N° 3410.

SÉRIE A, N° 2538

N° D'ORDRE :

3410

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN NEUDÖRFFER

1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTION DU FLUOR
SUR LE THIOPHÈNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 avril 1952 devant la Commission d'examen.

MM. HACKSPILL	<i>Président.</i>
CHRÉTIEN	{ <i>Examineurs.</i>
JACQUINOT	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1953

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS



Doyen..... M. A. CHATELET.

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	COULOMB	T	Physique du Globe.
A. DENJOY.....	T	Théorie des Fonctions	M ^{lle} COUSIN.....	T	Biologie animale (P.C.B.)
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	DRACH	T	Zoologie.
Robert LÉVY.....	T	Physiologie comparée.	KASTLER	T	Physique.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.	CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	EPHRUSSI	T	Génétique.
PAUTHENIER	T	Électrotechnique générale	WURMSER	T	Biologie physico-chimique
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	BAUER	T	Chimie-Physique.
JOB	T	Chimie générale.	RIVIÈRE	T	Géologie (P.C.B.).
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	GAUTHIERET	T	Biologie végétale (P.C.B.)
COMBES	T	Physiologie végétale.	LUCAS	T	Physique.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	A. THOMAS.....	T	Évolution des êtres organisés.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	ARNULF		Optique appliquée.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	MAX MORAND.....		Physique.
TOUSSAINT	T	Technique Aéronautique.	SOLEILLET		Physique.
M. CURIE.....	T	Physique (P.C.B.).	FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
G. RIBAUD.....	T	Hautes températures.	DANJON	T	Astronomie.
CHAZY	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	FROMAGEOT	T	Chimie biologique.
CROZE	T	Physique théorique et Physique céleste.	LAPORTE	T	Physique générale et Radio-activité.
DUPONT	T	Théories chimiques.	JANET	T	Mathématiques générales
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	PETIT	T	Biologie maritime.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
VAVON	T	Analyse et mesures chimiques.	GALLIEN	T	Biologie animale (P.C.B.)
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	EICHORN		Biologie végétale (P.C.B.)
Jacques BOURCART.	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	DE CUGNAC.....		Biologie végétale (P.C.B.)
AUBEL	T	Chimie biologique.	M ^{lle} CAUCHOIS....	T	Chimie-Physique.
M ^{me} JOLIOT-CURIE..	T	Physique générale et Radio-activité.	THÉLLIER		Physique du Globe
PLANTEFOL	T	Botanique.	AUDUBERT		Électrochimie.
CABANNES	T	Recherches physiques.	L'HÉRITIER		Génétique.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	GRIVET	T	Radioélectricité.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	PONCIN		Mécanique des fluides.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	THIRY	T	Mécanique appliquée.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	DUBREIL		Mathématiques générales
WYART	T	Minéralogie.	QUELET		Chimie (P.C.B.)
TRISSIER	T	Zoologie.	CAGNIARD		Géophysique appliquée.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	CHAMPETIER		Chimie appliquée.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.	CUVILLIER		Géologie structurale et Géologie appliquée.
MONNIER		Physiologie générale.	JUNG	T	Pétrographie.
PIVETEAU	T	Géologie.	TRILLAT		Physique (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique.	WIEMANN.....		Chimie (P.C.B.).
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E. N. Supérieure).	LICHNEROWICZ ..		Mathématiques générales.
SCHAEFFER	T	Physiologie des fonctions.	JACQUINOT	T	Physique (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	VÁSSY		Physique de l'atmosphère
FAVARD	T	Mécanique générale.	DESTOUCHES		Théories physiques.
			M. PRUVOST.....	T	Géologie.
			AMIEL		Chimie.
			HOCART		Minéralogie.
			MACHEBOEUF		Microbiologie.
			J.-P. MATHIEU....		Physique (P.C.B.).
			COUTEAUX		Biologie animale (P.C.B.)
			MAY		Biologie animale (P.C.B.)
			CHOQUET		Calcul différentiel.
			FELDMANN		Biologie (P.C.B.).
			GUINIER		Physique (P.C.B.).
			JOST		Biologie (P.C.B.).

Secrétaire..... CH. MONIER.

255

A LA MÉMOIRE DE MON MAÎTRE

AUGUSTIN DAMIENS

En témoignage de respectueuse reconnaissance.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR LEBEAU
Membre de l'Institut

Hommage respectueux de ma très profonde gratitude.

A MES PARENTS

En témoignage de ma grande affection.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACTION DU FLUOR SUR LE THIOPHÈNE

Par JEAN NEUDÖRFFER

INTRODUCTION

Lorsqu'on se propose d'étudier les composés organiques du fluor, on peut envisager deux buts essentiellement distincts :

- a) l'obtention de dérivés fluorés de structure déterminée à l'avance,
- b) l'étude du mécanisme de l'action du fluor sur la molécule organique.

Dans le premier cas, on effectue généralement la fluoration à l'aide d'un fluorure métallique ou d'acide fluorhydrique, dans certaines conditions qui ont été bien étudiées.

Dans le second, on emploie le fluor lui-même, ce qui cause de sérieuses difficultés, en raison de ses propriétés chimiques exceptionnelles.

En effet, en dehors des réactions de substitution et d'addition habituelles des halogènes, le fluor possède une forte tendance à provoquer la rupture des molécules. De plus ces réactions sont fortement exothermiques ; c'est ainsi que l'addition du fluor sur une double liaison dégage 109 kilocalories par molécule tandis que le chlore n'en fournit que 33,8, le brome 20,5 et l'iode 13,4 [Valeurs calculées d'après les énergies de liaison indiquées par Pauling (5)]. De telles réactions sont cependant réalisables, moyennant certaines précautions.

Trois modes de fluoration ont été proposés :

Fluoration d'un solide. — Le composé étudié est attaqué directement (1, 2, 7), ou après dilution dans du fluorure de calcium en poudre (6).

Fluoration en milieu liquide. — La matière est dissoute dans un solvant approprié qui devrait être insensible à l'action du fluor (4, 8, 9, 10, 11). Cette condition est difficile à réaliser; l'emploi de tétrachlorure de carbone ou de fréon (difluorodichlorométhane) conduit à une libération de chlore qui réagit pour son propre compte.

Fluoration en phase gazeuse. — Le produit à fluorer, pris à l'état de gaz ou de vapeur, est envoyé dans une enceinte où il réagit avec le fluor, généralement dilué dans l'azote (3, 12 à 21). On a ainsi étudié l'action du fluor sur le méthane (17), l'éthane (12), le benzène (19), l'acétone (18), quelques amines et la pyridine (22), la quinoléine (24).

Aucun hétérocycle pentagonal n'a été traité jusqu'ici. Nous nous sommes proposé, dans ce travail, d'aborder l'étude de l'action du fluor sur le thiophène. Nous décrirons successivement :

une méthode d'analyse des composés fluorés et soufrés,
la méthode de fluoration utilisée,
le fractionnement des produits gazeux,
le fractionnement des produits liquides,
puis nous interpréterons les résultats obtenus.

Qu'il nous soit permis, avant d'aborder cet exposé, d'évoquer la mémoire de M. le Doyen Damiens qui, dès la fin de nos études de pharmacie, accepta de nous introduire dans son laboratoire et dirigea, avec M. Domange, nos premiers pas dans la Recherche Scientifique.

Après le décès de M. Damiens, M. le Professeur Lebeau, Membre de l'Institut, a bien voulu orienter nos recherches dans cette chimie du fluor qui lui tient tant à cœur. Nous tenons à lui exprimer notre gratitude pour la grande bienveillance avec laquelle il nous a toujours conseillé.

M. le Professeur Picon nous a donné les moyens de continuer à travailler dans son laboratoire. Nous le remercions du vif intérêt qu'il a porté à nos expériences, et des avis éclairés qu'il a bien voulu nous donner.

Nous assurons également M. le Professeur Domange de notre profonde et bien affectueuse reconnaissance pour l'orientation initiale qu'il a donnée à notre travail et pour l'aide qu'il n'a cessé de nous apporter.

M. le Professeur Hackspill, Membre de l'Institut, nous a fait l'honneur d'accepter la Présidence de notre jury; nous le prions, ainsi que M. le Professeur Chrétien et M. le Professeur Jacquinot, qui ont bien voulu se joindre à lui, d'accepter nos remerciements respectueux.

CHAPITRE PREMIER

MÉTHODE D'ANALYSE DES COMPOSÉS FLUORÉS ET SOUFRÉS

En faisant agir le fluor sur le thiophène, nous avons obtenu des composés contenant du fluor, du soufre, ou ces deux éléments à la fois. Pour suivre leur séparation et effectuer leur analyse quantitative, nous avons dû nous inquiéter de savoir s'il existait un procédé permettant d'opérer sur des prises d'essai aussi réduites que possible, et applicables aux composés gazeux ou volatils.

Ce problème a été envisagé par Matuszack et Brown (25) qui ont dosé le fluor et le soufre contenus à l'état de traces (0,10/0) dans des essences de pétrole traitées sur des catalyseurs à base d'acide fluorhydrique.

Ces auteurs mélangent la prise d'essai à un solvant, le plus souvent de l'isooctane, qu'ils brûlent dans une petite lampe à mèche. Les produits gazeux de combustion, divisés en fines bulles par aspiration à travers un disque de verre fritté, passent dans une solution de carbonate alcalin où ils se fixent en donnant les fluorure, sulfate et carbonate correspondants. Après destruction du carbonate à l'ébullition, un titrage à l'aide d'une solution acide donne la somme de l'acide fluorhydrique et de l'acide sulfurique se trouvant dans la prise d'essai. Sur la même solution préalablement tamponnée à l'acétate de sodium, on effectue le dosage volumétrique des fluorures par le nitrate de thorium en présence d'alizarine-sulfonate de sodium. Le résultat permet de calculer la teneur en fluor; combiné au résultat obtenu pour la somme acide sulfurique et acide fluorhydrique, il fournit le soufre.

D'après ces auteurs, il faut effectuer un certain nombre de corrections car, d'une part les sulfates précipitent partiellement par le nitrate de thorium, et, d'autre part, le fluorure de sodium jouerait un effet tampon au cours du dosage acidimétrique. Ces corrections sont calculées à l'aide de coefficients dépendant des valeurs trouvées expérimentalement pour le soufre et le fluor.

On doit aussi remarquer que le soufre est obtenu par différence; par suite tout élément générateur d'un acide volatil, autre que le fluor sera compté comme soufre. Enfin l'expérience nous a montré que lorsqu'on chauffe dans des récipients de verre une solution de fluorure, même très diluée, une partie du fluor se fixe à l'état de fluosilicate.

Pour la mise au point de la méthode d'analyse que nous préconisons, nous avons examiné successivement le dosage des fluorures et celui des sulfates en présence l'un de l'autre, puis l'influence des car-

bonates. Enfin nous avons recherché une méthode d'obtention, à partir de composés organiques fluorés et soufrés, ou de composés minéraux très stables, d'une solution contenant le fluor et le soufre à l'état de fluorure et de sulfate.

I. — Dosage des fluorures.

On utilise couramment, soit la formation de composés insolubles, soit l'action de la silice.

Au premier groupe se rattachent les dosages gravimétriques à l'état de fluorures de calcium, bismuth (26), thorium, lanthane, cérium. Tous ces composés sont inutilisables ici, par suite de la précipitation des sulfates correspondants. Il en est de même pour le dosage volumétrique par le nitrate de thorium, comme l'avaient déjà signalé Gooch puis Reynold (27).

Les dosages faisant appel à la silice sont fondés sur la réaction réversible :



Cette réaction est spécifique des fluorures. Elle a été utilisée de façons diverses par Travers (28), Wassiliev et Martinoff (29), Geffcken (30), Siegel (31).

Ryss et Beszmenova (32) ont combiné les diverses techniques de la façon suivante :

1) Emploi d'un excès de silice. Celle-ci est obtenue extemporanément sous forme colloïdale en décomposant un silicate alcalin par une solution acide. Elle est beaucoup plus réactive que les suspensions de silice ou de poudre de quartz utilisées par les autres auteurs.

2) Précipitation totale du fluosilicate de potassium en augmentant la concentration en ions K^+ , par addition de chlorure de potassium.

3) Consommation de l'alcali libéré, au fur et à mesure de sa formation, par un excès d'acide titré ajouté au début de la réaction. Après quelques minutes l'excès d'acide est dosé en retour par une solution de potasse.

L'indicateur utilisé est constitué par un mélange à parties égales de solutions alcooliques à 1 o/o de méthylorange et de bleu de méthylène. Ce colorant, violet en milieu acide et vert en milieu alcalin, vire au même pH que l'hélianthine, mais d'une façon beaucoup plus nette.

Pour vérifier la précision de la méthode de Ryss et Beszmenova, nous avons employé un fluorure acide de potassium FK.FH spécialement purifié par recristallisation en milieu acide et séché dans le vide (33). Le titre n'est pas inférieur à 99,9 o/o [Dosage du fluor à l'état de fluorure de calcium, en milieu neutre : Mougnaud (34)].

Pour le dosage volumétrique, une prise d'essai pesée de solution titrée de ce fluorure est introduite dans une petite fiole conique tarée bouchant à l'émeri.

D'autre part, on prépare un volume de solution de silicate contenant approximativement une fois et demie la quantité de silice nécessaire d'après la réaction (1) ; ce liquide est ensuite exactement neutralisé vis-à-vis de l'indicateur par de l'acide 0,1 N. Le colloïde ainsi obtenu est versé dans la fiole conique, on ajoute 2 g. de chlorure de potassium pour 25 cm³ de liquide, puis à nouveau quelques gouttes d'indicateur, qui vire aussitôt au vert. On verse alors à la burette de l'acide 0,1 N jusqu'à virage au violet franc, stable pendant cinq minutes ; la quantité d'acide ainsi utilisée est notée. Après ce temps on titre en retour l'excès d'acide par une solution de potasse 0,1 N ; on en déduit l'acide réellement consommé. D'après l'équation (1), 1 cm³ de ClH 0,1 N = 2,85 mg. de fluor.

Dans l'emploi de cette méthode il faut respecter les points suivants :

— La solution initiale doit contenir le fluor à l'état de fluorure neutre, donc être exactement neutralisée vis-à-vis de la phthaléine du phénol.

— La silice doit être en excès, mais ne pas dépasser le double de la quantité théorique, sans quoi les virages perdent de leur netteté. Il est donc nécessaire de déterminer par un essai préalable l'ordre de grandeur de la quantité de fluor à doser.

Influence des sulfates. — Ils ont été introduits sous forme de solution normale de sulfate de potassium. Le dosage, effectué comme ci-dessus, montre (tableau I) que la présence de l'ion sulfurique ne diminue en aucune façon la valeur de la méthode.

II. — Dosage des sulfates.

Quoique le fluorure de baryum soit relativement soluble (1,61 g./litre à 18°) l'addition de chlorure de baryum à une solution contenant à la fois des fluorures et des sulfates provoque l'apparition d'un précipité contenant les deux sels de baryum. Cet entraînement se produit même si le milieu est assez dilué pour que le fluorure de baryum puisse rester théoriquement en solution ; Wiechert et Burandt (35), qui ont signalé ce phénomène, éliminent le fluor du précipité mixte à l'état de fluorure de bore.

On peut éviter cet écueil en complexant, avant la précipitation, le fluor sous forme d'acide fluoborique, dont le sel de baryum est soluble [Porfirev et Barkowskii (36)]. L'expérience nous a montré qu'en utilisant, pour 100 cm³ de liquide contenant moins de 200 mg. de fluor, 1,5 cm³ d'acide chlorhydrique pur et 1 g. d'acide borique, on évite l'entraînement du fluor dans le précipité, tout en réduisant au

minimum les pertes de sulfate de baryum par solubilisation (environ 1 pour 300).

A l'aide de ces deux méthodes, nous avons finalement effectué des dosages simultanés de fluor et de soufre dans des solutions titrées. L'ensemble des chiffres obtenus est reporté dans le tableau I.

III. — Élimination des carbonates alcalins.

Lors du dosage des composés organiques fluorés et soufrés, nous effectuons tout d'abord une destruction de la matière organique ; le carbone se retrouve à l'état de carbonate alcalin.

Si ce dernier se trouve en quantité importante il faut le détruire par ébullition en présence d'acide chlorhydrique, avant d'effectuer le dosage des sulfates, de façon à conserver à la solution l'acidité nécessaire pour complexer le fluor. Cette opération doit également être faite avant le dosage acidimétrique des fluorures. Dans ce dernier cas on porte la solution à l'ébullition dans une capsule d'argent en y ajoutant goutte à goutte de l'acide chlorhydrique normal jusqu'à ce que la phtaléine du phénol ne se recolore plus par chauffage. On revient finalement au virage au rose par une solution alcaline.

TABLEAU I

Dosage des fluorures et des sulfates.

	Fluor			Soufre		
	Théorie	Trouvé	Erreur o/o	Théorie	Trouvé	Erreur o/o
Solution pure de fluorure.	48,75 48,75 48,75	49,03 48,35 49,0	+ 0,5 - 0,8 + 0,5	0 0 0	— — —	— — —
Influence des sulfates sur le dosage des fluorures.	45,76 49,31 73,26 100,4	45,64 48,81 74,64 100,5	- 0,26 - 1 + 0,5 + 0,1	80 80 80 80	— — — —	— — — —
Influence des fluorures sur le dosage des sulfates.	0 50	— —	— —	84,2 84,2	84,2 83,9	0 - 0,35
Dosages simultanés.	310,1 255,75 90,5	310 258,3 90	- 0,02 + 1 - 0,53	67,5 101,3 151,9	68,2 101,6 151	+ 1 + 0,3 - 0,6

IV. — Minéralisation du fluor et du soufre.

Parmi les composés que nous avons eu à analyser, se trouvaient des produits organiques et aussi des produits minéraux d'une stabilité exceptionnelle, tels que l'hexafluorure de soufre et le tétrafluorure de carbone. La séparation quantitative du fluor et du soufre qu'ils contiennent pose un problème spécial de destruction de la molécule.

Avant de décrire la méthode suivie, nous allons rappeler brièvement les procédés utilisés jusqu'ici.

Méthodes antérieures. — 1) *Pour le fluor.* — En suivant le plan d'une classification proposée par Elving et Ligett (37), on peut répartir les dosages en trois groupes.

a) *Méthodes oxydantes.* — Par chauffage de la matière organique vers 800°, sous courant d'oxygène, le fluor, fixant l'hydrogène contenu dans la molécule, passe à l'état d'acide fluorhydrique que l'on recueille et dose. La méthode devient inapplicable pour les composés non hydrogénés. Une variante récente [Schumb (38)] effectue la combustion dans un tube de platine à 1100° et reçoit les gaz dans un laveur en matière plastique inattaquable à l'acide fluorhydrique.

Cadenbach (39) puis Treadwell (40) ont proposé, pour les composés volatils, de les mêler, à l'état de vapeur, à de l'hydrogène que l'on brûle à l'extrémité d'un tube de platine. Cette méthode donne d'excellents résultats pour la détermination du chlore contenu dans les fréons; par contre les chiffres trouvés pour le fluor sont déficitaires; cependant en condensant les gaz de combustion dans un bloc creux de glace, la récupération du fluor est totale.

La combustion à la bombe de mélanges de peroxyde de sodium, sucre et produit à analyser (64) donne des résultats très variables suivant les corps étudiés. Il en est de même de la fusion alcaline oxydante.

b) *Méthodes réductrices.* — Le sodammonium permettrait de doser le fluor contenu dans certains composés peu stables sous forme de fluorure de sodium. Ce procédé échoue avec les fluorures de carbone. Ruff (41) traite ces derniers par du sodium au rouge et admet que les gaz résiduels sont formés par du produit inattaqué; Simons et Block (2) avec la même méthode obtiennent de bons résultats. Elving et Ligett (42), avec du sodium ou du potassium à 400°, isolent le fluor de produits solides, liquides ou gazeux, et le dosent volumétriquement après précipitation en fluochlorure de plomb.

c) *Combustion en présence de silice.* — Elle donne du fluorure de silicium qui est recueilli dans une solution alcaline. Hubbard et

Henne (43) récupèrent le gaz adsorbé sur le garnissage de silice en balayant le tube à combustion par un courant d'hydrogène à chaud.

II) *Pour le soufre*. — Le soufre des composés organiques est généralement amené à l'état de sulfate par combustion avec du peroxyde de sodium.

Drehschmidt (44) a proposé, pour le gaz d'éclairage et les combustibles liquides de mêler la prise d'essai à un courant d'hydrogène qu'on brûle à l'air. Le soufre est oxydé en SO_2 et SO_3 et dosé sous forme de sulfate de baryum. Picon (45), analysant des huiles de schistes, et des thiophènes, effectue la combustion dans une enceinte où circule de l'air enrichi en oxygène; les gaz passent dans une solution d'eau oxygénée exempte de sulfate; les traces d'anhydride sulfurique, restant sous forme d'aérosol, sont arrêtées par un disque de verre fritté.

Description de la méthode employée. — 1) *Principe*. — On réalise la combustion du produit, préalablement vaporisé dans un courant d'hydrogène, dans une atmosphère d'oxygène pur. De cette façon, la température très élevée de la flamme permet la destruction totale des composés fluorés les plus stables; si l'on ne commet pas de fausse manœuvre, le risque d'explosion est pratiquement nul. Les produits de combustion sont constitués par de l'acide fluorhydrique, du gaz carbonique, de l'eau et un mélange d'anhydrides sulfureux et sulfurique. L'oxydation et la fixation de ces composés sont réalisées par une solution alcaline d'eau oxygénée. L'opération doit être effectuée dans un matériel autre que le verre, pour éviter les pertes de fluor.

2) *Appareil*. — Il comprend (fig. 1) une chambre de vaporisation, une chambre de combustion suivie d'un système absorbeur, tous deux en matière plastique transparente inattaquable et enfin un dispositif spécial pour l'analyse des composés gazeux.

a) *Chambre de vaporisation*. — Elle est formée d'un tube horizontal en verre (a), de 2 cm. de diamètre et 18 cm. de longueur, où s'effectue le mélange d'hydrogène et de vapeurs du produit à analyser; une de ses extrémités se termine par une tubulure verticale munie d'un tube capillaire en platine (b) soudé, formant la buse du chalumeau. L'autre extrémité est fermée par un bouchon portant une tubulure en T; par la petite branche (c) du T arrive de l'hydrogène provenant d'un tube de gaz comprimé; sur le trajet sont intercalés un manodétendeur à pointeau de précision permettant le réglage du débit gazeux, une soupape de sûreté et un débitmètre à huile de vaseline.

A travers la grande branche rectiligne (*d*) du T passe une baguette de verre mobile, pleine et mince ; l'étanchéité est assurée, de ce côté, par un tube de caoutchouc. Ce dispositif que nous appelons le

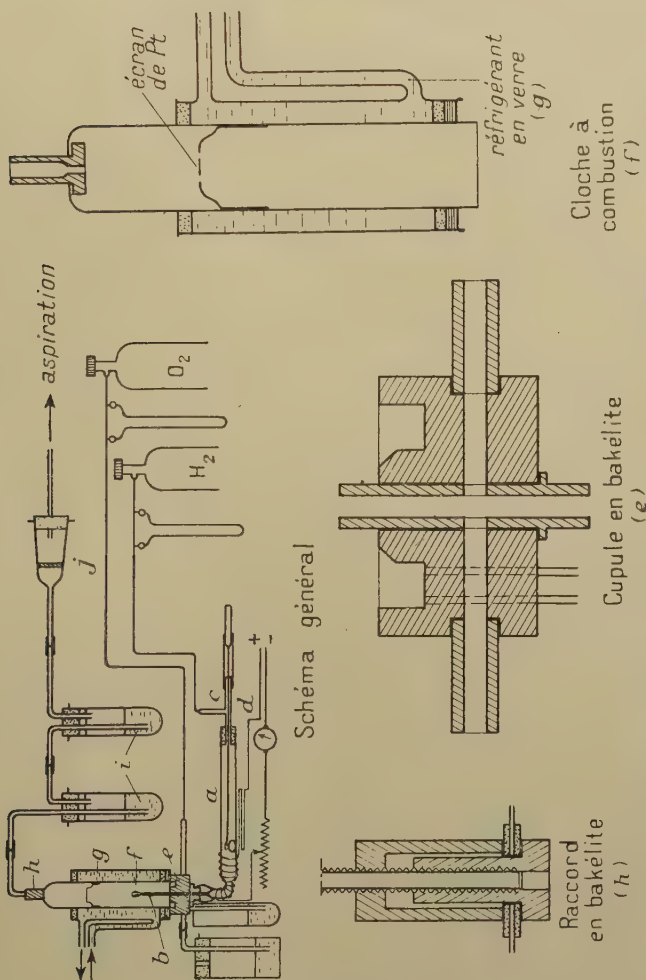


Fig. 1.

manipulateur, permet d'effectuer, de l'extérieur, diverses opérations à l'intérieur de la chambre de vaporisation, sans l'ouvrir, et sans interrompre le courant d'hydrogène.

La prise d'essai du corps à brûler est introduite, si elle est très volatile, dans une ampoule scellée dont l'effilure est recourbée en épingle à cheveux. Une légère traction effectuée sur cette effilure à l'aide du manipulateur, permet de la briser. Les liquides moins volatils sont pesés dans un très petit flacon à bouchon émeri d'une capacité de $0,15 \text{ cm}^3$, que l'on débouche, au moment opportun, à l'aide du manipulateur.

La chambre de vaporisation peut être refroidie extérieurement, par exemple avec de la neige carbonique, lorsqu'on brûle des corps très volatils, mais, dans le cas général, la vaporisation est assurée par une résistance chauffante de 4 ohms alimentée sous basse tension et entourant le tube de verre. Un dispositif de réglage permet d'adapter le chauffage à chaque cas particulier.

b) *Chambre de combustion*. — Elle est démontable en deux parties : une embase et une cloche ; cet ensemble, entourant le chalumeau, est étanche.

L'embase (*e*), taillée dans un bloc de bakélite, est percée d'un canal axial vertical au travers duquel passe la buse de platine du chalumeau. L'oxygène, dont le débit est réglé par un pointeau et mesuré dans un débitmètre, arrive dans ce canal par une tubulure horizontale. Une autre tubulure reliée à un indicateur de pression permet de vérifier que l'intérieur de la chambre, en cours de combustion, est en dépression par rapport à l'extérieur, ce qui s'oppose aux pertes éventuelles dues à des fuites.

La face supérieure de l'embase, rigoureusement plane, est creusée d'une rigole circulaire dans laquelle peut entrer à frottement doux la cloche à combustion ; elle est destinée à recueillir les produits de condensation formés au cours de la combustion. Par une tubulure verticale traversant de part en part le bloc de bakélite, elle communique avec un récipient en « lustéroïd » placé en dessous d'elle. L'étanchéité de la jonction chambre de vaporisation-embase est assurée par un tube de caoutchouc s'adaptant sur un épaulement de l'embase.

La cloche de combustion (*f*) est constituée par un tube de « lustéroïd » de 3 cm. de diamètre et 16 cm. de long, placé l'ouverture en bas. Pour éviter son inflammation sous l'action de la chaleur dégagée par le chalumeau, et pour assurer la condensation de l'eau formée dans la combustion, elle est entourée d'une chemise à circulation d'eau. La base de ce réfrigérant, rendue bien plane, est recouverte d'une mince feuille de caoutchouc qui, reposant sur la face supérieure de l'embase de bakélite, assure la fermeture étanche de la chambre de combustion. Un système de trois tendeurs applique les deux pièces l'une sur l'autre. Enfin on évite un échauffement exagéré du haut de la cloche en plaçant à l'intérieur de celle-ci un écran de platine perforé dont les bords sont en contact avec la paroi

refroidie; de cette façon la température au sommet de la cloche ne dépasse pas 40°.

En ce point est raccordée une tubulure en Saran, à l'aide d'un joint de bakélite fileté (*h*). L'étanchéité du passage est assurée par des rondelles de chlorure de polyvinyle serrées dans un épaulement du raccord.

c) *Système absorbeur*. — Il comprend deux laveurs (*i*) construits avec des petits tubes à centrifuger en « lustéroïd » fermés par un bouchon de liège soigneusement paraffiné. Les tubulures d'entrée et de sortie sont en Saran. Pour le second laveur, la tubulure plongeante est effilée, de façon à obtenir de fines bulles de gaz. A la suite est placé un entonnoir filtrant (*j*) à disque de verre fritté (3G4 d'Iéna) puis une fontaine de Mariotte. On s'arrange, au cours de la combustion, pour que la quantité d'oxygène introduite dans la cloche soit un peu supérieure à celle nécessaire; c'est ce gaz en excès qui, aspiré dans le vase de Mariotte, assure l'entraînement à travers les absorbeurs des produits de combustion non condensés dans la cloche.

Les deux flacons laveurs, ainsi que le récipient placé sous la chambre de combustion, sont garnis chacun de 10 cm³ d'une solution faite avec une partie de potasse 2 N et deux parties d'eau oxygénée à 10 volumes exempte de soufre et de fluor. Cette eau oxygénée est obtenue en épuisant du perhydrol par de l'éther, puis en agitant celui-ci avec de l'eau distillée; on élimine l'éther de la solution aqueuse finale en y faisant passer un courant d'air.

d) *Cas des composés gazeux*. — Nous n'avons effectué des dosages que sur des composés fluorés n'attaquant pas le verre.

Dans ce cas, un dispositif mélangeur est interposé entre l'entrée de la chambre de vaporisation et l'arrivée d'hydrogène. Il est formé d'une ampoule cylindrique de verre verticale, d'une capacité de 30 cm³, munie à sa partie supérieure d'un robinet à trois voies et, en bas, d'un rodage femelle. La prise d'essai, mesurée sur la cuve à mercure, est introduite dans l'ampoule initialement pleine de mercure et dont le robinet est fermé. Un tube de caoutchouc, portant un rodage mâle, et, de l'autre côté, un réservoir de verre, est adapté sur l'ampoule, sous la cuve à mercure; l'appareil monté constitue une burette à gaz.

Pendant la combustion, un flacon muni d'un tube capillaire permet de faire écouler du mercure goutte à goutte dans le réservoir. Le gaz, lentement chassé à travers le robinet, préalablement ouvert, se mélange à l'hydrogène envoyé par l'une des tubulures et passe par l'autre vers la chambre de combustion. Une dérivation permet de ne pas interrompre le courant d'hydrogène pendant les manœuvres du robinet.

3) *Mise au point de la méthode.* — a) *Produits utilisés.* — Nous avons choisi comme produits liquides étalons le thiophène et le monofluorobenzène C_6H_5F , dont les points d'ébullition voisins nous permettaient de constituer des mélanges ne se séparant pas à la vaporisation. Comme gaz étalon nous avons utilisé le tétrafluorure de carbone et l'hexafluorure de soufre.

Thiophène C_4H_4S . — Il a été utilisé un lot de produit commercial obtenu par synthèse. Ce liquide est débarrassé des composés à soufre labile par contact de 15 jours avec de la soude caustique fondue (45). Après filtration on le rectifie par deux distillations fractionnées. Le cœur, qui passe à point fixe, est conservé en flacons de 30 cm³ à l'abri de la lumière. Il est incolore ; son odeur rappelle celle du benzène. Nous avons effectué le dosage du soufre selon la méthode de Picon :

S o/o trouvé : 37,7 — 38,04 — 37,82 ; théorie : 38,09.

Voici quelques constantes physiques déterminées avec ce corps :

Point d'ébullition : 84°4	Littérature : 84°3 (Lowry et Nasini (46))
Point de fusion : — 40°	» — 39°8 (Steinkopf (47))
Densité : $d_4^{15} = 1,0697$	» $d_4^{13,7} = 1,0711$ (Nasini (48))
	$d_4^{15,4} = 1,0704$ (Schiff (49))

Monofluorobenzène C_6H_5F . — Nous avons obtenu ce composé par la méthode de Hollemann (50) : préparation du fluorhydrate de benzène-diazonium, puis décomposition de ce corps par chauffage en milieu fluorhydrique. Cette réaction, qui, pour les dérivés chlorés, est catalysée par la présence de cuivre, est ici inhibée par ce métal. Pour cette raison, et aussi parce qu'on emploie de l'acide fluorhydrique à 50 o/o, nous avons dû travailler dans un récipient d'argent. Le produit brut est purifié par lavage et distillation fractionnée. Finalement le liquide obtenu présente les constantes physiques suivantes :

Point d'ébullition : 85°	Littérature : 84°5	} Swarts (51)
Point de fusion : — 43°	» — 42°2	
Densité : $d_{20}^{20} = 1,025$	Densité à 20° = 1,025 (Grignard (52))	

Tétrafluorure de carbone CF_4 . — Nous avons utilisé un échantillon du gaz pur préparé par Damiens et Domange. Nous avons vérifié son point d'ébullition et retrouvé la valeur de — 126° déjà indiquée par Damiens (53).

Hexafluorure de soufre F_6S . — Ce gaz a été obtenu par action du fluor sur le soufre, dans un tube de cuivre ; le produit, recueilli sur la cuve à eau est transvasé dans des flacons contenant des pastilles de potasse humides qui absorbent les fluorures de soufre inférieurs.

Après 15 jours le gaz est séché sur des pastilles de potasse et solidifié dans un condenseur refroidi par de l'air liquide; finalement on l'extrait à -80° avec une trompe à chute de mercure. La tension de vapeur du solide a été reconnue égale à 760 mm. à -64° (54).

b) *Conditions à respecter.* — La température de combustion doit être aussi élevée que possible, sans quoi une partie du fluor échappe à la minéralisation. Cet accident se produit facilement avec les corps très riches en carbone comme le fluorobenzène. Pour cette raison il est nécessaire de régler, pour chaque composé analysé, les débits relatifs d'hydrogène et d'oxygène; nous avons constaté qu'il suffit de maintenir l'extrémité du chalumeau de platine au rouge pour obtenir de bons résultats.

Dans nos premiers essais nous avons utilisé du matériel de verre, tant pour les absorbeurs que pour la décarbonatation; nous obtenions alors des pertes en fluor de l'ordre de 15 o/o et augmentant avec la durée du séjour des solutions dans ces récipients. Cette erreur a été éliminée par l'emploi de laveurs en « lustéroïd ». La capsule d'évaporation peut être en platine, ou à défaut, en argent pur.

Enfin l'écran placé dans la chambre de combustion doit être en platine. Si on le construit en argent, on observe des pertes dans le dosage du soufre; en effet, sous l'action combinée de la chaleur et des fumées d'anhydride sulfurique il se forme une couche superficielle de sulfate d'argent qu'on n'arrive pas à redissoudre en totalité au cours des lavages, et que nous avons mis en évidence.

4) *Conduite de l'opération de dosage.* — Les trois récipients absorbeurs étant chargés chacun avec 10 cm³ de la solution potasse-eau oxygénée déjà décrite, on aspire doucement par la fontaine de Mariotte, le débit étant de l'ordre de 700 cm³/heure. D'autre part, la chambre de combustion étant ouverte, on purge la chambre de vaporisation par un courant d'hydrogène (4 litres/heure); on envoie également l'oxygène à une vitesse de 2,5 litres/heure.

Pendant ce temps, la prise d'essai, pesée dans le petit récipient taré et bouché soigneusement, est introduite dans la chambre de vaporisation, puis on purge l'ensemble avec de l'hydrogène. Finalement on enflamme le gaz à la sortie du chalumeau.

La cloche à combustion est alors placée sur l'embase. On laisse brûler la flamme pendant cinq minutes pendant lesquelles on retouche le réglage de l'aspirateur de telle sorte que l'intérieur de la chambre de combustion soit en dépression de 3 à 4 cm. d'eau par rapport à l'atmosphère.

Lorsque le tube de platine est bien rouge, le récipient contenant la prise d'essai est débouché, à l'aide du manipulateur. L'évaporation est facilitée par un chauffage ménagé de la résistance placée sous la

chambre de vaporisation (La puissance nécessaire varie de 2 à 4 watts suivant les corps analysés). La flamme se colore.

Si le composé brûlé contient du soufre, on voit, dans la chambre de combustion et le premier absorbeur, des fumées blanches d'anhydride sulfurique. Elles sont arrêtées en presque totalité dans le second laveur, le résidu étant fixé par le verre fritté. Nous avons vérifié expérimentalement que l'acide fluorhydrique se trouve en majorité dans les produits condensés dans la cloche de combustion, et est arrêté totalement dans le premier laveur. Il n'y a donc pas à craindre de fixation de cet acide sur le verre fritté.

Une fois la volatilisation du produit en expérience achevée, ce que l'on reconnaît à ce que la flamme perd sa coloration, on laisse encore brûler le chalumeau pendant 10 minutes; l'eau formée lave les diverses parties de l'appareil. Enfin on arrête le courant d'hydrogène et la chambre de vaporisation est ouverte, tout en maintenant l'aspiration par la fontaine de Mariotte pendant encore 10 minutes.

Après démontage, on lave soigneusement les diverses pièces; les eaux de lavage, réunies au contenu des absorbeurs, occupent un volume d'environ 200 cm³.

Lorsqu'on effectue le dosage du soufre, la solution est évaporée à 100 cm³ dans un vase droit puis on précipite le sulfate de baryum comme il a été dit plus haut.

Pour le dosage du fluor, le liquide est placé dans une capsule d'argent pur; on évapore au bain-marie jusqu'à 20 cm³. La liqueur, additionnée de phtaléine du phénol, est neutralisée par de l'acide chlorhydrique environ normal ajouté goutte à goutte. Finalement on porte à douce ébullition à feu nu et la destruction des carbonates est achevée par addition d'acide jusqu'à ce que la solution ne se recolore plus par ébullition. Ce résultat obtenu, on revient exactement au point de virage de l'indicateur par addition ménagée de potasse 0,1 N. La solution contient alors tout le fluor à l'état de fluorure neutre de potassium et le soufre sous forme de sulfate. Après refroidissement le liquide est versé dans une petite fiole conique et l'on effectue aussitôt le titrage des fluorures par la méthode décrite plus haut.

Si l'on veut doser à la fois le fluor et le soufre sur la liqueur d'une même minéralisation, celle-ci est recueillie dans une fiole jaugée de 200 cm³. On prélève une partie aliquote pour le soufre, qu'on introduit dans un bécher, et le reste, aussitôt transvasé dans la capsule d'argent sert à doser le fluor. L'expérience nous a montré que ce bref contact avec le verre, en solution diluée, n'amène pas d'erreur appréciable dans la détermination du fluor.

Le tableau ci-joint (tableau II) donne les résultats obtenus avec des corps purs et des mélanges de liquides ou de gaz, où nous avons fait varier le rapport fluor/soufre entre 1 et 8.

On remarque que l'erreur obtenue est inférieure à 1 0/0 pour le

TABLEAU II

Prises d'essai			Fluor			Soufre			Fluor o/o dans le produit analysé	Soufre o/o dans le produit analysé	Rapport F/S en poids
Fluoro-benzène C_6H_5F en grammes	Thio-phène C_6H_5S en grammes	Tétra-fluore de carb. CF_4	Hexa-fluore de soufre SF_6	Théo-rie	Trouvé	Erreur relative	Théo-rie	Trouvé	Erreur relative		
		cm ³ à 0° sous 760 mm. Hg		mg.	mg.		mg.	mg.			
0,1756				33,69	34,00	+ 0,92 0/0				19,8	
0,1536				29,48	29,26	- 0,74				19,8	
0,1646				31,58	31,21	- 1,1				19,8	
0,1591				30,53	30,65	+ 0,4				19,8	
0,1672				32,08	32,05	- 0,01				19,8	
				30,09	29,54	- 1,9 0/0				86,3	
		8,87		31,55	31,20	- 1				86,3	
		9,53		32,33	32,18	- 0,45				86,3	
	0,1295						49,32	48,37	- 1,9 0/0	38,09	
	0,1000						38,09	37,67	- 1,1	38,09	
	0,1245						47,42	46,97	- 0,9	38,09	
	0,1629			55,93	56,00	+ 0,12 0/0	62,0			13,6	1
0,2915	0,1476			50,5	50,72	+ 0,44	56,21	55,36	- 1,5 0/0	13,7	0,9
0,2631	0,1578			49,99	50,00	0	60,10	59,36	- 1,23	14,3	0,86
0,2605											
			5,76	29,31	29,12	- 0,65 0/0	8,23			78,1	3,57
			6,45	32,83	32,88	+ 0,15	9,22			78,1	3,57
			17,69	90,00			25,26	25,61	+ 1,4 0/0	78,1	3,57
			18,26	92,39			26,07	26,35	+ 1,07	78,1	3,57
		4,822		29,25	28,98	- 0,95 0/0	3,81			82,3	7,7
		4,246		26,88	26,61	- 1,05				82,3	7,7
		12,057		72,17			8,776	9,007	+ 2,6 0/0	10,7	8,3
		12,132		73,19			8,992	8,938	- 0,6	10,1	8,1

fluor et 1,5 o/o pour le soufre. La prise d'essai est réduite, puisqu'une teneur de 25 mg. de fluor ou de soufre est suffisante pour assurer de bons résultats.

Au cours de ce travail nous avons eu l'occasion de vérifier que notre méthode d'analyse était applicable au difluoro-dichloro-méthane (fréon 12). Ce composé, dont nous avons étudié un échantillon formé par le cœur de distillation avait un point de fusion de -155° et bouillait à -30° ; ce sont les valeurs indiquées dans la littérature pour le corps pur.

Le dosage du fluor a été effectué comme de coutume. Il nous a donné, pour une molécule-gramme 37,67 et 37,63 g. de fluor au lieu de 38 g. théorique.

Pour le chlore, les liquides obtenus après la combustion ont été décarbonatés à l'acide nitrique normal dans un récipient de verre; la solution nitrique, additionnée d'un excès connu de nitrate d'argent, est titrée en retour sur une partie aliquote, par le thiocyanate de potassium, après avoir éliminé le précipité de chlorure d'argent par filtration. Nous avons ainsi trouvé, pour une molécule-gramme, 71,5 et 71,8 g. de chlore au lieu de 71 g. théorique.

CHAPITRE II

ACTION DU FLUOR SUR LE THIOPHÈNE. DESCRIPTION DE LA MÉTHODE UTILISÉE

I. — Essais préliminaires.

Dans l'espoir de faire agir le fluor en phase liquide, nous avons tenté de préparer une solution de thiophène dans le tétrafluorure de carbone F_4C , à une température comprise entre son point de fusion (-187°) et son point d'ébullition (-126°). Pour des proportions relatives de 1/5, 1/10, 1/20, nos essais ont échoué: le thiophène solidifié ne se dissout pas. Nous avons cependant fait agir le fluor sur cette suspension, à la température de -150° . Lorsque l'halogène est dilué, au dixième par de l'azote, on ne constate pas d'action apparente; par contre, avec le fluor non dilué, il y a une attaque que l'on décele aisément à l'apparition d'une odeur caractéristique.

Nous avons ensuite soumis à l'action du fluor pur du thiophène solide refroidi, respectivement pour chaque essai, à -150° , -110° , -100° et -90° . Les composés odorants se forment dans tous les cas.

Par réchauffement on obtient un liquide vert brun tenant en suspension des flocons goudronneux.

Entre -90° et -80° , et pour les températures supérieures, la réaction s'effectue avec une flamme bleu-vert; il y a échauffement local intense, ce qui liquéfie la masse; on observe un abondant dégagement de vapeurs d'acide fluorhydrique.

Nous avons également fait barboter, dans du thiophène liquide, du fluor dilué au dixième dans l'azote, ceci à la température ordinaire. En se plaçant à l'obscurité, on observe, au sein du liquide, une réaction avec flamme à l'arrivée de chaque bulle de gaz. La réaction se limite cependant à l'embouchure du tube de platine servant à amener le fluor, sans se propager dans la masse. Le produit brunit et se charge de goudrons verts.

Enfin, si l'on fait arriver dans une petite chambre de verre, un courant de vapeur de thiophène à l'embouchure du tube d'arrivée du fluor dilué, la réaction se produit avec échauffement, mais cette fois sans flamme; sur les parois froides se condensent des gouttelettes huileuses, tandis que se dégagent d'abondantes vapeurs d'acide fluorhydrique.

On voit donc qu'on peut obtenir une action ménagée, soit à très basse température, soit en phase gazeuse. Nos essais ont été réalisés en phase gazeuse.

II. — Description de l'appareil.

Nous avons réalisé un appareil permettant d'effectuer la réaction d'une façon continue. Notre dispositif, construit en cuivre, voisin de celui de Bigelow (3), en diffère par les points suivants :

- Emploi de fluor d'une pureté au moins égale à 99 o/o, grâce à l'utilisation du générateur de Lebeau et Damiens ;

- Mesure directe du fluor par un débitmètre ;

- Alimentation en thiophène par un dispositif à débit constant mû par un moteur électrique.

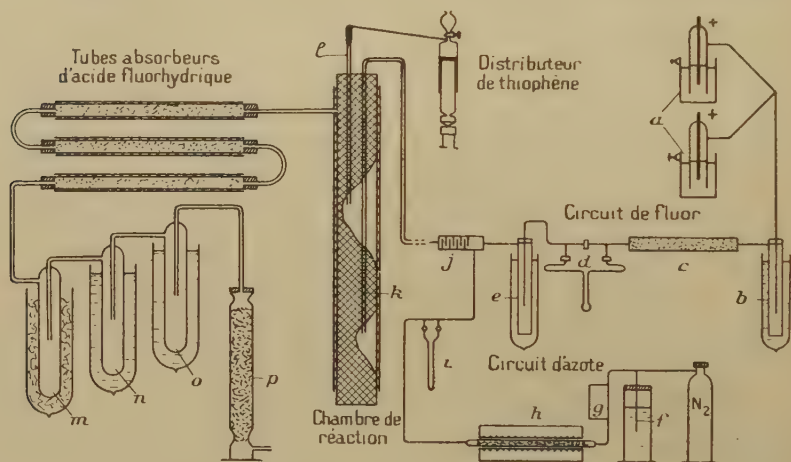
Générateur de fluor. — Le fluor n'étant pas produit industriellement en France, nous avons dû le préparer par électrolyse au moment même du besoin. Le générateur comprend donc (fig. 2) :

a) *Cellules électrolytiques.* — Nous avons utilisé l'appareil de Lebeau et Damiens dont l'anode est en nickel. Ce dispositif permet d'obtenir du fluor exempt de fluorures de carbone, point essentiel dans l'étude quantitative de l'action du fluor sur les matières organiques, puisque, au cours de ces opérations, certains fluorures de carbone prennent naissance.

Pour une production de fluor inférieure à 2 litres/heure, on utilise

une seule cellule ; au-dessus de cette valeur, on associe plusieurs appareils débitant dans la même canalisation.

b) *Dispositif d'arrêt de l'acide fluorhydrique.* — Nous avons remplacé le condenseur initial de Lebeau et Damiens par un appareil plus efficace capable de mieux retenir l'acide fluorhydrique entraîné par le fluor. Il est constitué par un récipient tubulaire (b) long de 30 cm. et d'un diamètre de 1,5 cm. ; la conduite centrale d'arrivée du gaz descend jusqu'à 4 cm. du fond ; le tout est refroidi par un mélange acétone-neige carbonique ; l'efficacité de ce dispositif est excellente. Les dernières traces d'acide fluorhydrique sont retenues par passage



Appareil de fluoration (schéma)

Fig. 2.

sur un granulé de fluorure de sodium exempt de silice (c). On doit constater, après fonctionnement de l'appareil, que le granulé, à la sortie du tube, fait encore virer au rouge la phtaléine du phénol, ce qui garantit que l'arrêt de l'acide a été total.

c) *Dispositif de mesure du débit de fluor.* — Antérieurement on déduisait le débit de fluor de l'intensité du courant d'électrolyse, en tenant compte du rendement de la cellule, ou bien on mesurait le débit de l'hydrogène dégagé à la cathode.

Nous sommes parvenu à réaliser un débitmètre à liquide du type classique que l'on intercale dans la canalisation de fluor (55). L'étranglement est constitué par un trou très fin percé dans une membrane de platine obstruant cette dernière ; la différence de pression de part et d'autre de l'obstacle est mesurée dans un manomètre à huile de

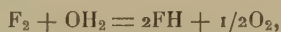
vaseline dont le tube est en verre. On évite l'attaque du liquide et du tube, en surmontant l'huile d'une couche d'hexafluorure de soufre F_6S , gaz de densité élevée (5 par rapport à l'air), inattaquable par le fluor, et inerte vis-à-vis des canalisations et du liquide manométrique. Le fluor, circulant dans la canalisation principale, flotte sur le matelas d'hexafluorure de soufre contenu dans les dérivations sans s'y mélanger. Dans chaque branche du manomètre, un petit fragment de soufre redonne de l'hexafluorure avec le fluor ayant pu diffuser au cours des manœuvres. Aucune attaque de cet appareil n'a été constatée, même après plusieurs dizaines d'heures de fonctionnement.

Un dispositif d'étalonnage de ce débitmètre sous pression constante, a été également décrit (55). L'erreur sur les mesures est inférieure à 5 o/o.

Pureté du fluor obtenu. — Il est exempt de fluorures de carbone et d'acide fluorhydrique. L'hexafluorure de soufre, éventuellement entraîné à partir du débitmètre au cours des réglages, est arrêté dans un condenseur tubulaire (e) identique à celui servant à arrêter l'acide fluorhydrique. Au début de l'électrolyse d'un bain neuf, le fluor contient toujours une petite quantité d'oxyde de fluor OF_2 , formé à partir de traces d'eau. Cette impureté, dont la teneur peut atteindre 3 à 4 o/o dans les premières minutes s'élimine rapidement par électrolyse sous faible intensité et devient inférieure à 0,5 o/o au bout de 1 heure 1/2. C'est pourquoi nous électrolysons le bain pendant cette durée, avant d'utiliser le fluor.

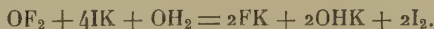
Pour effectuer le dosage de l'oxyde de fluor nous utilisons la méthode suivante indiquée par Damiens :

Le mélange fluor-oxyde de fluor agité avec de l'eau donne la réaction :



il se forme aussi de petites quantités d'eau oxygénée. OF_2 reste inattaqué.

Après cette action le mélange gazeux est constitué par de l'oxygène et de l'oxyde de fluor ; on introduit alors de l'iodure de potassium qui attaque l'oxyde de fluor :



La diminution de volume correspond à l'oxyde de fluor. Le gaz restant doit être de l'oxygène pur ce que l'on vérifie par absorption au pyrogallate de potassium. Cette dernière est toujours totale à la sortie du débitmètre, ce qui prouve, d'autre part, qu'il n'y a pas d'hexafluorure de soufre entraîné. En pratique le fluor n'est utilisé que lorsque le dosage d'oxyde de fluor donne un résultat inférieur à 0,5 o/o.

Circuit d'azote. — Nous avons utilisé comme matière première un gaz ne contenant, d'après le fabricant, que 10^{-3} d'oxygène en volume. Après réglage de son débit à l'aide d'une soupape (*f*), il est desséché sur ponce sulfurique puis phosphorique (*g*), privé des dernières traces d'oxygène par passage sur de la tournure de cuivre chauffée à 500° dans un four électrique (*h*), mesuré dans un débitmètre (*i*), et finalement envoyé dans un mélangeur monté sur la canalisation de fluor pur. Dans ce dernier (*j*), les tubes d'amenée des deux gaz sont effilés et disposés à 90° l'un de l'autre ; un dispositif en chicane complète l'homogénéité de la masse gazeuse.

Dispositif d'écoulement du thiophène. — Au cours de nos expériences nous avons été limité par le débit de fluor qui ne dépasse pas 4 litres à l'heure avec un générateur à deux cellules; ceci nous a conduit à adopter un débit de thiophène très faible : de l'ordre de 1 cm^3 à l'heure.

Renonçant au dispositif de Bigelow qui nécessite une surveillance continue du réglage, nous avons utilisé l'appareil automatique suivant.

Une seringue en verre est fixée verticalement sur un bâti ; sa tubulure porte un entonnoir à robinet pour le remplissage, et, en dessous du robinet, un tube capillaire soudé latéralement par lequel s'écoule le liquide. Une petite quantité de mercure assure l'étanchéité du rodage piston-corps de la seringue. Le piston, mobile dans le sens vertical, repose par l'intermédiaire d'une pointe conique sur la tête plane d'un élévateur dont le centre est creux. Ce dernier organe contient un système de deux écrous à rattrapage de jeu, d'axe vertical et traversé par une vis micrométrique. La rotation de cette dernière, sans déplacement dans le sens vertical, détermine la montée des écrous solidaires de l'élévateur ; ce mouvement, transmis par la pointe, au piston de la seringue, provoque l'écoulement du liquide à travers le capillaire. Un petit moteur électrique à champ tournant de $1/100$ de HP alimenté sous une tension constante de 70 volts, commande la rotation de la vis micrométrique, par l'intermédiaire d'un engrenage démultiplicateur donnant un rapport voisin de $1/10\,000$. Les dimensions des diverses pièces sont calculées de telle sorte que l'écoulement de 1 cm^3 de liquide corresponde à une rotation de 8 tours de la vis micrométrique. Un disque, divisé en 50 parties, monté sur l'axe de cette dernière permet de vérifier à tout instant la régularité de la rotation. L'extrémité du tube capillaire est recourbée en col de cygne et peut s'engager dans un tube de cuivre vertical de la chambre à réaction. Tout le dispositif est monté sur un bâti fixe muni de trois vis calantes.

Appareil de fluoration. — La chambre de réaction est constituée par un tube de cuivre de 3,3 cm. de diamètre et 40 cm. de long, disposé

verticalement, dont les extrémités sont munies de bouchons filetés et portant, brasée en haut, une tubulure pour la sortie des produits de réaction. Le bouchon supérieur est traversé par deux tubes soudés dont les parois latérales sont percées de trous ; le premier (*k*), destiné à l'introduction du fluor dilué dans l'azote, et relié au mélangeur, descend jusqu'au tiers inférieur de la chambre ; l'autre tube (*l*), dans lequel s'engage l'extrémité de l'appareil distributeur de thiophène, ne descend que jusqu'à sa moitié. La chambre est remplie par une toile de cuivre servant à éliminer vers les parois la chaleur dégagée au cours de la réaction. Ces dispositions sont prises de façon à éviter une explosion.

Une résistance électrique, bobinée à l'extérieur, et calorifugée par de l'amiante, permet d'amener l'ensemble à 90° de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état de vapeur. La température est déterminée au moyen d'un couple thermoélectrique glissé entre la paroi externe et l'enroulement chauffant ; nous avons dressé un tableau donnant la correspondance entre la température, prise dans la tubulure d'amenée du thiophène, et les indications de ce couple, pour diverses intensités de chauffage.

Au cours de la réaction, l'hydrogène de la molécule organique passe à l'état d'acide fluorhydrique ; il faut l'éliminer pour éviter une action ultérieure sur les produits et sur le matériel. A cet effet les gaz sortant de la chambre de réaction passent dans une série de trois tubes absorbeurs garnis de fluorure de sodium granulé. Ces tubes, de 40 cm. de long et 1,5 cm. de diamètre, sont chauffés à 100° à l'aide de résistances calorifugées pour éviter la condensation de corps peu volatils.

Les produits obtenus sont finalement recueillis dans trois condenseurs de verre placés en série. Dans le premier (*m*), refroidi par de la neige carbonique, s'accumulent les produits lourds ; les plus volatils vont dans le second (*n*), placé dans l'air liquide. Le troisième condenseur (*o*), également plongé dans l'air liquide, sert de témoin. Enfin une colonne à ponce sulfurique (*p*), branchée à l'extrémité de l'appareil, s'oppose à la rentrée éventuelle de vapeur d'eau.

La liaison étanche entre les diverses pièces de cuivre constituant le montage est assurée par des raccords biconiques à joint de plomb.

III. — Conduite d'une opération.

Montage préalable. — Les débitmètres sont étalonnés d'avance ; l'appareil est monté en totalité ; on vérifie l'étanchéité des joints à une pression d'air au fur et à mesure de l'assemblage. Les tubes absorbeurs sont remplis de granulé de FNa, et on fait passer un lent courant d'air sec et chaud, afin d'éliminer l'humidité pouvant se trouver dans les tubulures. Ceci obtenu, on obture tous les tubes en relation avec l'atmosphère.

Opération proprement dite. — L'électrolyse est effectuée sous 3 ampères ; le fluor dégagé est recueilli avant son entrée dans le débitmètre ; on y dose périodiquement l'oxyde de fluor.

Pendant ce temps on fait circuler un lent courant d'azote pour éliminer totalement l'air contenu dans l'appareil. On remplit d'hexafluorure de soufre le débitmètre ; le distributeur de thiophène est également préparé.

Après 1 heure et demie d'électrolyse, la teneur en oxyde de fluor est inférieure à 0,5 o/o. On arrête le courant d'électrolyse et l'on monte les débitmètres, l'azote circulant encore dans le reste de l'appareil. Une fois les débitmètres en place, on remet le fluor en marche et on règle les débits d'azote et de fluor aux valeurs fixées ; lorsque le fluor apparaît à la tubulure d'entrée du mélangeur, on interrompt à nouveau l'électrolyse et l'on achève le montage en abaissant, à l'aide des vis calantes, la pointe capillaire du distributeur de thiophène dans la tubulure correspondante de la chambre de réaction ; l'étanchéité est assurée ici par un raccord à bague de caoutchouc. Enfin les trois condenseurs finals sont placés dans leurs vases de Dewar respectifs garnis de neige carbonique ou d'air liquide.

Tout étant prêt, on rétablit le courant d'électrolyse du générateur à fluor et l'on met en marche le moteur du distributeur, après avoir noté l'heure du début de la réaction.

Pendant l'opération la surveillance se borne à vérifier, et à ajuster, si besoin les divers débits. Au début il est nécessaire de diminuer le courant de chauffage de la chambre de réaction, pour compenser le dégagement de chaleur dû à l'attaque du thiophène par le fluor.

Lorsque la réaction est bien conduite, les produits s'accumulent peu à peu à l'état solide dans les condenseurs ; ils sont incolores ou légèrement saumonés ; ceux déposés dans les condenseurs à air liquide ont l'aspect d'une neige poudreuse. Dans certains essais, il se forme aussi de très petites quantités de goudrons dont la teinte semble varier du violet au vert foncé suivant l'épaisseur sous laquelle on les regarde.

On peut opérer ainsi pendant 6 à 7 heures ; après ce temps, on arrête simultanément le courant d'électrolyse et l'écoulement de thiophène ; l'azote continuant à circuler balaye peu à peu l'appareil. Au bout de 3/4 d'heure, on sépare, sans le démonter, le système des trois condenseurs et l'on obture l'extrémité ainsi libérée. Il faut également séparer et fermer le système absorbeur, pour pouvoir y doser l'acide fluorhydrique. Le circuit de fluor est purgé du gaz qu'il contient par un lent courant d'azote ; les condenseurs à acide fluorhydrique sont démontés et lavés.

Pour recueillir les produits, on isole chaque condenseur ; la tubulure centrale est obturée, l'autre est reliée à un tube à dégagement plongeant dans une cuve à mercure. Par un réchauffement ménagé,

les gaz se volatilisent et sont reçus dans des flacons rodés préalablement remplis de mercure. Petit à petit on amène le récipient jusqu'à la température de $+ 10^{\circ}$. Lorsque tout dégagement gazeux a cessé, on balaie lentement l'intérieur du condenseur par un peu d'azote que l'on réunit aux gaz recueillis. Il reste alors dans les condenseurs à air liquide de petites quantités de composés liquides; dans la neige carbonique ils sont plus abondants. On sépare ainsi les produits formés en deux fractions.

Lorsque les conditions de l'essai sont telles qu'il ressort du fluor de l'appareil, les gaz recueillis attaquent vivement le mercure. On les purifie par agitation avec ce dernier.

Les condenseurs contenant les liquides sont adaptés, par un joint à la picéine, à une ampoule reliée à une trompe à mercure. Après avoir placé le récipient dans l'air liquide, on fait le vide; puis on refroidit l'ampoule tout en réchauffant peu à peu le condenseur jusqu'à la température de 100° . Les produits distillent complètement et vont se rassembler dans l'ampoule que l'on scelle. Ils sont alors incolores, mais s'altèrent peu à peu à la chaleur en verdissant. Pour éviter cet inconvénient, on les conserve dans une armoire frigorifique, à l'abri de la lumière.

CHAPITRE III

ÉTUDE DES PRODUITS GAZEUX

I. — Caractérisation des constituants.

La plupart des constituants du mélange gazeux sont doués d'une très grande inertie chimique; on ne peut songer à les séparer que par des méthodes physiques. La présence d'hexafluorure de soufre, qui passe directement de l'état solide à l'état gazeux pour toute pression inférieure à 2,25 atmosphères, s'oppose à l'emploi de la distillation fractionnée à basse température, car il vient obstruer les canalisations froides des appareils.

Par contre nous avons pu isoler les constituants de nos mélanges en utilisant la méthode mise au point par Lebeau et Damiens pour l'analyse des mélanges d'hydrocarbures (56). Rappelons-en le principe :

« Etant donnés plusieurs gaz mélangés, on peut trouver une température où, un certain nombre de ces gaz n'ayant pratiquement pas de tension de vapeur, les autres en ont une suffisante pour permettre leur extraction à la trompe à chute de mercure. On réalise ainsi une

séparation physique sans altération d'aucune des diverses fractions, »

L'appareillage utilisé comprend une trompe à chute de mercure reliée à un condenseur de verre, puis à une cloche à robinet placée sur une cuve à mercure; un tube barométrique permet de mesurer la pression à l'intérieur de l'appareil. La cloche étant préalablement remplie de mercure, son robinet est fermé, puis le vide est fait dans l'appareil. La prise d'essai du mélange à analyser est introduite dans la cloche; le condenseur étant refroidi dans l'air liquide, on y fait arriver le gaz par petites portions; il s'y liquéfie. Si besoin est, on élimine à la trompe l'air et les gaz non condensables. La température désirée est obtenue en entourant le condenseur d'un cylindre épais d'aluminium terminé par une pointe que l'on enfonce plus ou moins dans l'air liquide. On mesure la température à l'aide d'un couple thermoélectrique. Tandis qu'on assure sa constance avec le plus de précision possible, la phase gazeuse est extraite entièrement à la trompe et recueillie dans une éprouvette.

A partir des gaz provenant de nos premiers essais de réaction du fluor sur le thiophène, nous avons effectué par cette méthode des séparations à -180° , -140° et -120° .

La *première fraction*, inerte aux réactifs chimiques ne contient pas de soufre; sa teneur en fluor (75,4 g. par molécule) montre qu'il s'agit de tétrafluorure de carbone.

Dans la *seconde fraction*, nous avons mis en évidence :

a) du fluorure de silicium, caractérisé par la formation de silice sous l'action de l'eau ;

b) du gaz carbonique précipitant par l'eau de baryte ;

c) un produit contenant 1 atome de soufre pour 6,6 atomes de fluor, inerte aux réactifs chimiques, de propriétés correspondant à celles de l'hexafluorure de soufre.

La *troisième fraction* est un mélange d'anhydride sulfureux, absorbable par le bioxyde de plomb, et d'un fluorure inerte ne contenant pas de soufre qui semble être de l'octofluoropropane C_3F_8 .

On peut déduire de ces analyses que les produits normaux de l'action du fluor sur le thiophène, dans les conditions de l'expérience, sont l'hexafluorure du soufre et certains fluorures de carbone. Le fluorure de silicium provenait d'un arrêt incomplet accidentel de l'acide fluorhydrique; le gaz carbonique et l'anhydride sulfureux de traces d'oxygène introduites à l'état d'oxyde de fluor. Dans les essais ultérieurs nous avons pris les dispositions nécessaires, décrites au chapitre précédent, pour éviter la présence de ces impuretés.

II. — Dosage des constituants.

Partant des résultats précédents, nous avons recherché les meilleures conditions de fractionnement d'un mélange d'hexafluorure de soufre et de la série des fluorures de carbone allant de CF_4 à C_4F_{10} .

La littérature donne les relations suivantes pour la tension de vapeur de ces composés :

Tétrafluorure.	CF_4	$\log p = 7,3067 - \frac{632,31}{T}$	Ruff (57)
Hexafluor- éthane . .	C_2F_6	$\log p = 7,376 - \frac{875,7}{T}$	Ruff (58)
Octofluoropro- pane. . .	C_3F_8	$\log p = 7,43 - \frac{1070}{T}$	Simons (2)
Décafluorobu- tane . . .	C_4F_{10}	$\log p = 7,43 - \frac{1217}{T}$	Simons (2)
Hexafluorure de soufre .	F_6S	$\log p = 8,736 - \frac{1224,8}{T}$	Schumb et Gamble (54)

Pour ce dernier composé les mesures n'ont été effectuées qu'aux températures supérieures à $-72^\circ 4$; cependant nous avons pu dégrossir le problème, en extrapolant au-dessous de $-72^\circ 4$.

Si l'on trace les courbes correspondantes, on remarque que la méthode de Lebeau et Damiens n'est praticable qu'aux pressions inférieures à 10 mm. de mercure. En fixant les températures des paliers d'extraction à -175° , -160° , -135° et -120° on devrait observer la séparation de chaque constituant à l'état pur. Nous avons cependant constaté qu'après l'extraction à -160° la pression, qui devrait rester nulle jusqu'à -140° atteint déjà 1,5 mm. à -145° ; c'est pourquoi nous avons ramené le palier de -135° à -145° .

Les résultats obtenus au cours de ce fractionnement sont groupés dans le tableau III. Dans les fractions complexes les teneurs respectives de chaque constituant ont été calculées à partir des chiffres donnés par l'analyse pour le fluor et le soufre.

TABLEAU III

Tempé- rature d'extraction	Pression au début de l'ex- traction en mm.	Fluor pour 22,4 litres en g.	Soufre pour 22,4 litres en g.	Composition des fractions	Volume des fractions cm ³
-175°	6	76	0	CF_4	158
-160°	1	113,5	0	C_2F_6	6,3
$-145^\circ (1)$	1,5	113,9	26,12	18,30/o C_2F_6 + 81,70/o SF_6	130
$-145^\circ (2)$		114,1	28,87	9,80/o C_2F_6 + 90,20/o SF_6	81
-120°	4	133,4	16,5	51,70/o SF_6 + 48,30/o C_3F_8	33,5
Résidu		179,4	0	28 0/o C_3F_8 + 72 0/o C_4F_{10}	71,2

Par suite le mélange étudié avait la composition suivante :

CF ₄ .		33	o/o
C ₂ F ₆		7,9	»
F ₆ S.		41	»
C ₃ F ₈		7,5	»
C ₄ F ₁₀		10,7	»

mais il nous a été impossible, en opérant dans ces conditions, d'obtenir l'isolement intégral de chaque composé à l'état pur. Constatant que l'hexafluorure de soufre apparaissait, au cours de ces extractions, à une température où sa tension de vapeur devrait être négligeable, d'après la formule de Schumb, extrapolée au-dessous de $-72^{\circ}4$ nous avons pensé qu'il y avait lieu de déterminer cette tension de vapeur, afin de fixer exactement la température de son extraction dans le vide.

III. — Tension de vapeur de l'hexafluorure de soufre aux basses températures.

a) Appareillage. — Pour effectuer cette détermination avec précision, nous avons imaginé un cryostat automatique réglable permettant de maintenir les gaz à des températures déterminées, avec une constance voisine du dixième de degré, pour tout l'intervalle compris entre -192° et -80° C.

Les solutions de ce problème, proposées jusqu'alors, utilisaient un bain thermostatique de grand volume, refroidi par un apport contrôlé d'air liquide. La réalisation de tels appareils pour diverses températures est complexe et le choix du liquide thermostatique difficile.

Dans le dispositif que nous avons mis au point on utilise un bain réfrigérant à température constante; l'enceinte thermostatique est réchauffée à l'aide d'une résistance électrique parcourue par un courant contrôlé (fig. 3).

Notre appareil est formé d'un cylindre d'aluminium de 75 mm. de long et 30 mm. de diamètre, percé d'un trou axial destiné à recevoir le condenseur de verre contenant les gaz solidifiés. La paroi externe est évidée sur une hauteur de 60 mm.; sur la bobine ainsi obtenue est enroulée une résistance chauffante de 3 ohms, légèrement calorifugée par un fil d'amiante qui l'isole du bloc métallique. Dans l'épaisseur du métal, entre le condenseur et l'enroulement sont percés trois trous destinés à recevoir les soudures de trois couples thermoélectriques montés en série. L'ensemble rentre à force dans un étui d'aluminium à paroi de 3/10 de millimètre.

Cet ensemble est placé, sans toucher aux parois, dans une boîte d'aluminium de 5 cm. de diamètre et de 12 cm. de haut plongée

dans un récipient d'azote liquide. Le centrage de la pièce chauffante par rapport à la boîte est assuré par un système de tiges munies de crans s'engageant dans des encoches taillées dans cette dernière. Le matelas d'air placé entre les deux éléments de l'appareil assure, par convection, l'apport de froid vers le bloc central.

Le réglage de l'intensité du courant de chauffage s'effectue à l'aide de deux rhéostats distincts montés en série. Leur ensemble permet d'amener le courant à une valeur telle que la température soit un peu trop basse; l'un d'entre eux peut être court-circuité, ou non, par un

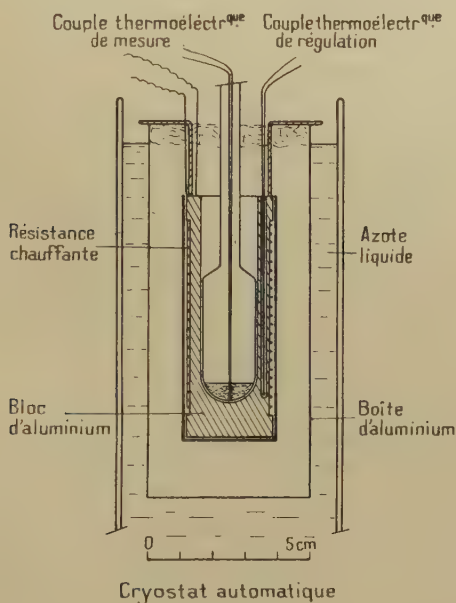


Fig. 3.

régulateur commandé par les couples thermoélectriques; lorsqu'il est hors service, la température obtenue est un peu trop élevée; les oscillations entre ces deux régimes assurent la constance de la température.

L'alimentation est assurée, à partir du secteur, par un transformateur dévolteur donnant des tensions échelonnées de 2 en 2 volts jusqu'à 20 volts; les intensités utilisées varient entre 300 et 900 milliampères.

Au cours du fonctionnement, l'azote se volatilise, et son niveau baisse peu à peu dans le vase de Dewar; ceci n'influe pas sur la constance de la température, pourvu que la partie immergée de

l'appareil soit supérieure au tiers de sa hauteur ; dans ces conditions le régulateur se charge de compenser la diminution de réfrigération.

La mesure de la température est effectuée à l'aide d'un couple chromel-constantan introduit dans le condenseur. Si l'on détermine un point de fusion ou d'ébullition, le couple doit être introduit au sein de la masse du corps en expérience ; pour la mesure des tensions de vapeur, on le placera, au contraire, entre la paroi du récipient et la masse solide, car c'est à cet endroit que s'effectue le phénomène de vaporisation.

La mesure de la force électromotrice est effectuée par la méthode d'opposition par un potentiomètre de précision Meci associé à un galvanomètre à cadre mobile très sensible (10^{-8} ampères). La lecture est faite à 1 microvolt près, ce qui correspond à 0°03. La courbe d'étalonnage a été construite à l'aide des points suivants :

Fusion de la glace	0°
Fusion du mercure	— 38°85
Sublimation de CO_2	— 78°5 + 0,01595 ($p - 760$)
Fusion de l'éthylène	— 169°4
Ebullition de l'azote	— 195°78

Les valeurs obtenues se situent très près de la parabole :

$$e = 57,68t + 0,073t^2$$

e = force électromotrice en microvolts ; t = température centésimale.

L'écart entre les points expérimentaux et les valeurs calculées par cette relation est inférieur à $\pm 0^{\circ}1$ entre -195° et 0° ; l'erreur de mesure sur la force électromotrice étant de $\pm 0^{\circ}03$, on peut prendre comme erreur maximum sur la température $\pm 0^{\circ}2$.

b) Mesure de la tension de vapeur. — Pour la mesure de la pression, on détermine, au même instant, à l'aide d'un cathétomètre au $1/20$ de millimètre, la différence de hauteur entre le ménisque d'un baromètre à large tube et celui d'un tube manométrique de même diamètre relié à l'enceinte du condenseur. Les mesures sont ramenées à 0° en effectuant les corrections de dilatation apparente du mercure dans le verre.

L'hexafluorure de soufre utilisé pour ces expériences a été purifié par extraction sous basse pression. Il donne à l'analyse :

$$\text{S } 0/0 \text{ } 21,78 \text{ (théorie } 21,92) \quad \text{F } 0/0 \text{ } 77,81 \text{ (théorie } 78,08).$$

Ce produit est introduit dans un appareil analogue à celui utilisé pour les extractions. Après condensation à la température de l'azote liquide, on fait le vide avec une trompe à chute de mercure munie d'un capillaire très fin. On vérifie que les ménisques dans le baromètre

TABLEAU IV

Mesures effectuées sur la totalité du gaz.

Tempé- rature <i>t</i>	Pression à 20° en mm.	Correction de tempé- rature	Pression <i>p</i> à 0° en mm.	log <i>p</i> mm.	Tempé- rature absolue <i>T</i>	1/ <i>T</i>
— 157,3	0,15	—	0,15	— 0,82 391 ⁽¹⁾	115,8	8,635
— 140,5	1,25	—	1,25	0,09 691	132,6	7,540
— 133,1	1,95	—	1,95	0,29 003	140	7,142
— 119	10,35	—	10,35	1,01 494	154,1	6,489
— 113,9	17,80	0,05	17,75	1,24 920	159,2	6,281
— 103,5	37,95	0,1	37,8	1,57 749	169,6	5,896
— 97,7	66,2	0,2	66	1,81 954	175,4	5,701
— 90,7	108,7	0,4	108,3	2,03 463	182,4	5,482
— 85,1	172,2	0,6	171,6	2,23 452	185	5,319

Mesures effectuées après extraction de la moitié du gaz.

— 157,3	0,15	—	0,15	— 0,82 391 ⁽¹⁾	115,8	8,635
— 140,5	1,25	—	1,25	0,09 691	132,6	7,540
— 133,1	1,95	—	1,95	0,29 003	140	7,142
— 119	10,35	—	10,35	1,01 494	154,1	6,489
— 93,8	85,5	0,3	85,2	1,93 044	179,3	5,565

Mesures expérimentales de Schumb et Gamble.

— 72,4			433	2,63 649	200,7	4,982
— 70,9			471	2,67 302	202,2	4,945
— 67			628	2,79 796	206,1	4,852
— 65,5			686	2,83 632	207,6	4,816
— 63,8			766	2,88 423	209,3	4,777

⁽¹⁾ C'est-à-dire 1,17 609.

tre et le manomètre sont exactement au même niveau. Le cryostat est alors réglé à la température désirée, puis on laisse l'équilibre s'établir, ce qui demande environ 30 à 45 minutes. Les mesures de pression et de température sont effectuées plusieurs fois de suite de façon à éliminer les erreurs fortuites. La température étant toujours maintenue constante, on comprime légèrement le gaz en remontant la cuve du manomètre; une fraction de gaz se condense; lorsque l'équilibre est à nouveau atteint, on effectue une seconde mesure de pression. Enfin on fait subir au produit une légère détente en abaissant la cuve à mercure; la mesure est effectuée encore une fois. Les trois chiffres ainsi obtenus sont identiques.

De telles déterminations ont été faites à des températures comprises entre — 160° et — 85° sur la totalité du gaz (500 cm³) mis en expé-

rience. La moitié de ce dernier est ensuite extraite à -100° de façon à éliminer les impuretés éventuelles plus volatiles que F_6S . Sur le produit restant on a répété les mesures aux mêmes températures que précédemment; les tensions obtenues ont été les mêmes; la pureté du gaz était donc satisfaisante. Les résultats sont réunis dans le tableau IV, ainsi que les mesures de Schumb pour les pressions inférieures à 760 mm. de mercure.

La relation empirique :

$$\log p \text{ (mm.)} = 2,78753 - \frac{624,69}{T} + 0,014731T$$

représente assez correctement les résultats ainsi qu'il ressort du tableau V suivant :

TABLEAU V

Température	Pression observée	Pression calculée par la formule de Schumb	Pression calculée par notre formule
— 157,3	0,15	0,015	0,12
— 140,5	1,25	0,31	1,07
— 133,1	1,95	0,97	2,44
— 119	10,35	6,13	10,09
— 113,9	17,75	11,05	16,16
— 103,5	37,8	32,7	40,05
— 97,7	66	56,7	65,55
— 93,8	85,2	80,7	88
— 90,7	108	105,2	112,1
— 85,1	171,6	166,6	171,5
— 72,4	433	430,6	428
— 70,9	471	477	475
— 67	628	623	620,2
— 65,5	686	688	686,4

Ces chiffres montrent, qu'aux basses températures, la tension de vapeur de l'hexafluorure de soufre est nettement plus élevée qu'on ne l'admettait jusqu'ici, ce qui explique parfaitement les anomalies observées au cours des extractions précédentes.

Pour les pressions supérieures à une atmosphère, la formule de Schumb est meilleure que la nôtre.

IV. — Séparation quantitative de chaque constituant.

La nouvelle position des courbes des divers composés montre que, pour fractionner notre mélange gazeux, il faut déplacer les paliers d'extraction vers des températures plus basses que celles que nous

avons utilisées jusqu'alors. De plus l'emploi du cryostat automatique nous permet de travailler avec une précision plus grande.

Voici les nouveaux paliers utilisés et la pression des divers constituants pour chacun d'eux :

Température	Pression en millimètres pour :				
	CF ₄	C ₂ F ₆	F ₆ S	C ₃ F ₈	C ₄ F ₁₀
— 175° . .	7	0,027	0	0	0
— 162° . .		0,3	0,02	0	0
— 147° . .			0,5	0,08	0
— 130° . .				1	0,08
— 115° . .					0,55

Par suite une extraction à — 175° donnera CF₄ seul, la tension de vapeur des autres constituants étant sensiblement nulle ; de même on séparera C₂F₆ à — 162°, F₆S à — 147°, C₃F₈ à — 130° et C₄F₁₀ à — 115°.

Le fractionnement se faisant sous des pressions souvent inférieures à 1 mm., nous avons utilisé une trompe à capillaire étroit ce qui ralentit la vitesse d'extraction ; aussi les prises d'essai sont-elles réduites au minimum. On trouvera dans le tableau VI un tel exemple portant sur 41 cm³ d'un gaz déjà privé de CF₄. Les analyses montrent qu'on réalise ainsi l'isolement quantitatif de chaque constituant à l'état pur.

En somme les résultats que nous avons obtenus nous permettent de dire que la méthode de Lebeau et Damiens permet une séparation complète des divers constituants de nos mélanges, même lorsque les produits sont à l'état solide et que les tensions de vapeur, à la température utilisée, ne diffèrent que de quelques dixièmes de millimètre.

TABLEAU VI

Volume trouvé par la méthode de Lebeau et Damiens cm ³	Constituant	Volume extrait cm ³	Fluor (g. : mol.-g.)		Soufre (g. : mol.-g.)	
			Trouvé	Théorie	Trouvé	Théorie
6,49	C ₂ F ₆	6,35	114,2	114	—	—
14,45	F ₆ S	14,34	114	114	31,84	32,0
5,06	C ₃ F ₈	5,09	151,3	152	—	—
15,6	C ₄ F ₁₀	15,41	187	190	—	—

Les volumes sont ramenés à 0° et 760 mm. de mercure.

D'autre part les produits gazeux obtenus au cours de nos essais avec le thiophène sont constitués par un mélange d'hexafluorure de soufre et des quatre fluorures de carbone allant de CF_4 à C_4F_{10} .

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES PRODUITS LIQUIDES

I. — Essais préliminaires.

Nous avons considéré précédemment comme produits liquides la fraction des composés dont le point d'ébullition, sous la pression atmosphérique, est supérieur à 10° . Ce mélange, qui n'attaque pas le verre, peut être conservé en ampoules scellées ; il se sépare spontanément en deux couches distinctes partiellement solubles l'une dans l'autre.

La phase supérieure, très mobile et réfringente, mouille mal le verre ; elle distille très difficilement, même sous vide, par suite de la formation de mousse. Nous l'avons purifiée par extraction sous vide (2 mm.) à la température ordinaire, en condensant les vapeurs à -80° . Ce produit, rectifié à la pression atmosphérique, présente les caractères suivants :

F : -43° ; Eb : 83° à 84° ; D inférieure à 1,1 ; Fluor 4,78 o/o ; Soufre 36,37 o/o.

Il s'agit donc de thiophène tenant en dissolution de petites quantités de composés fluorés de la couche inférieure.

La phase inférieure, plus dense, est incolore ou légèrement ambrée ; son odeur, caractéristique, est à la fois piquante et camphrée. Par distillation avec les moyens habituels on peut en séparer une fraction bouillant aux environs de $+20^\circ$; le reste distille peu à peu entre 20° et 90° sans apparition de palier net. Ces produits soumis à la combustion donnent les résultats suivants :

Fraction Eb $= 20^\circ$:

Fluor 72,4 o/o ; Soufre 1,6 o/o ; Densité environ 1,7.

Fraction passant entre 70° et 90° :

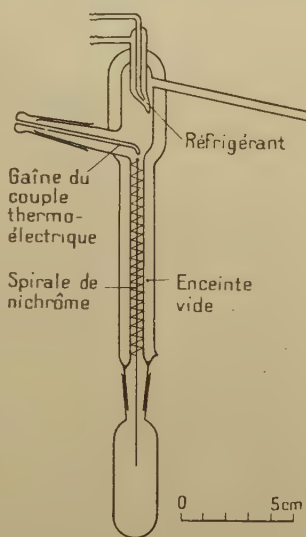
Fluor 66,7 o/o ; Soufre 2,8 o/o.

Nous avons pu y caractériser le thiophène en utilisant la coloration bleu-violet qu'il donne, en solution diluée, avec une solution d'isatine dans l'acide sulfurique. Le soufre retrouvé à l'analyse provient donc probablement de thiophène inattaqué.

Par suite des faibles quantités de produit dont nous avons pu disposer ($6,4 \text{ cm}^3$ de la phase inférieure, en accumulant les liquides de plusieurs opérations), nous avons dû rechercher, pour les séparations et la détermination des diverses constantes, certaines méthodes particulières.

II. — Méthodes utilisées pour le traitement de petites quantités.

a) **Appareil distillatoire.** — Il est représenté sur la figure 4. La colonne de rectification est un simple tube de verre garni d'une hélice de nichrome à spires serrées. Par suite de la présence de produits à bas point d'ébullition, nous avons dû placer en tête de la colonne un petit réfrigérant qui assure un reflux convenable; l'ensemble est entouré par une enceinte vide d'air, pour s'opposer aux échanges de chaleur avec l'extérieur. Le ballon distillatoire a une capacité de 7 cm^3 ; la température de distillation est mesurée par un thermocouple placé dans une mince gaine de verre soudée dans la paroi de l'ampoule supérieure et dont l'extrémité se trouve au-dessus de la dernière spire; la mesure est faite à $0,1$ près. Cet appareil a été essayé au préalable avec des mélanges d'alcool à 95° , soit avec l'acétaldéhyde, soit avec l'oxyde d'éthyle, afin de constater qu'il permet de réaliser une très bonne séparation.



Appareil distillatoire

Fig. 4.

b) **Appareil de filtration à basse température.** — Destiné à séparer les produits cristallisant au-dessus de -80° , il est formé d'un entonnoir cylindrique à douille presque capillaire, pouvant être monté sur le ballon distillatoire de l'appareil précédent. La filtration est faite sur tampon de coton, et accélérée par une pression d'air comprimé. L'ensemble étant plongé dans la neige carbonique, on évite les rentrées d'humidité par une colonne desséchante.

c) **Détermination du point de fusion.** — Elle se fait dans un appareil vide portant plusieurs ampoules où l'on amène les divers produits

en les déplaçant par un point froid, comme l'on opère avec les gaz.

Pour la détermination proprement dite on trace les courbes donnant la température en fonction du temps, au cours du refroidissement puis du réchauffement. Le palier commun correspond à la température de fusion.

d) Détermination de la densité du liquide. — Nous avons utilisé de petits flotteurs de verre, creux, dont le fond a été usé à la meule, de telle façon qu'ils se tiennent en équilibre indifférent dans un liquide de densité connue. Ces densimètres sont introduits dans l'appareil précédent et permettent d'effectuer des mesures donnant aisément la seconde décimale, sans perdre de produit, même avec des substances très volatiles.

e) Détermination du poids moléculaire. — La densité de vapeur a été mesurée dans un petit appareil de Meyer. Pour la fraction à bas point d'ébullition, nous l'avons traitée comme un gaz en utilisant la méthode de Dumas à 30° et 90° (températures obtenues en plongeant le ballon dans un bain d'eau). A l'aide de divers artifices on a empêché la rentrée d'eau dans les gorges du robinet, et l'on a vérifié à chaque mesure que le poids du ballon vide d'air était le même, à 1/10 de milligramme près, au début et à la fin de l'essai.

f) Spectre infra-rouge proche. — Le domaine étudié s'étend du visible à 2,2 μ . Le spectre obtenu avec deux prismes de flint est exploré par une pile thermoélectrique de Moll, compensée pour les variations de température extérieure. Le courant thermoélectrique est envoyé dans un galvanomètre Zernicke; le spot se déplace sur un papier photographique placé à 8 m. du galvanomètre. L'étalonnage de l'appareil est effectué avec l'arc au mercure. Ces enregistrements, ainsi que leur interprétation, ont été faits dans le laboratoire du Professeur Guillot que nous tenons à remercier ici.

III. — Résultats.

A l'aide de ces appareils nous avons réalisé le fractionnement de 6,4 cm³ de produit. Dans un premier essai nous avons tracé la courbe température-volume du distillat. On observe le passage de 3 cm³ entre 18° et 20° puis la température monte rapidement jusqu'à 70° et un peu plus lentement à 90°. Nous avons pensé que l'inflexion observée vers 70° pouvait indiquer le passage d'un nouveau constituant. Dans la distillation définitive nous avons donc séparé les fractions 18°, 20°-70° et 70°-90°. Chacun de ces liquides devenait

opalescent à -80° . Nous les avons filtrés séparément à cette température puis nous avons procédé à leur rectification. Finalement on a obtenu :

Fraction A passant vers 18° .	2,3 cm ³
» B » entre 20° et 70°	1,5 »
» C » entre 70° et 90°	1,3 »

Fraction A. — Elle présente les caractères physiques suivants :

$$F = -93^{\circ} \pm 2^{\circ} \quad Eb = 18^{\circ}4 \pm 0^{\circ}2 \quad d_4^0 = 1,72.$$

Le produit, séparé par distillation en trois fractions sous pression réduite, donne toujours le même point de fusion. Cette constance permet de penser qu'il s'agit d'un corps pur.

Le poids moléculaire déterminé par la méthode de Dumas est de 212 à 90° et 235 à 30° ; les molécules de ce corps sont donc associées.

L'analyse, effectuée par la méthode habituelle, conduit aux chiffres suivants :

$$\text{Soufre : néant} \quad \text{Fluor : } 75,8 \text{ o/o et } 75,86 \text{ o/o.}$$

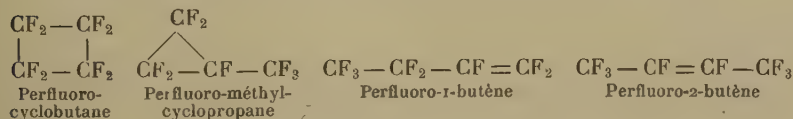
Cette valeur est très voisine de 76 o/o qui est celle correspondant aux fluorures de carbone cycliques de formule $(CF_2)_n$. Le poids moléculaire, voisin de 200, donne pour n la valeur 4.

D'autre part ce produit, traité par l'eau de brome, ne fixe pas de brome aussi bien à froid pendant 24 heures, que pendant 3 heures à 100° . Il semble donc qu'il soit complètement saturé.

Le spectre infra-rouge reproduit exactement celui de la source lumineuse. Le produit est donc totalement transparent dans la zone étudiée. Ceci confirme l'absence de liaison C — H dans la molécule, liaisons mises en évidence dans le monofluorobenzène par l'apparition de deux bandes d'absorption à $1,67 \mu$ et $1,13 \mu$.

Ce composé ne peut être le décafluorobutane C_4F_{10} , corps saturé contenant 79,8 o/o de fluor et possédant des constantes physiques très différentes de celles que nous avons observées.

Seuls quatre produits répondent à la formule C_4F_8 ; ce sont :



En raison de leur caractère insaturé, les deux butènes sont à écarter. Il ne reste à envisager, pour notre composé, que les deux premières structures.

Ces deux corps ont été décrits par Park et ses collaborateurs (59), et obtenus au cours de la pyrolyse du monochlorodifluorométhane CHClF_2 .

Le perfluoro-méthyl-cyclopropane se formerait, en très petites quantités, au cours de cette réaction et les auteurs se bornent à indiquer son point d'ébullition $+ 4^{\circ}5$ à $+ 5^{\circ}5$ et « sa structure supposée ».

Le perfluorocyclobutane a fait l'objet de deux brevets américains (60 et 61). On y définit ce corps comme un composé de formule empirique C_4F_8 , ayant un point d'ébullition voisin de $- 5^{\circ}$ et une densité de vapeur d'environ 8,2 g./litre à 27° ; soit un poids moléculaire de 204. Il ne décolore pas la solution de brome par exposition à la lumière en tube scellé. On peut donc penser qu'il s'agit d'un cyclo-octofluorobutane dont le poids moléculaire est de 200. Remarquons qu'aucun résultat d'analyse n'a été publié.

Les constantes physiques de notre produit sont différentes de celles de ces derniers composés. Il ne nous est actuellement pas possible de lui attribuer de structure certaine.

Fraction B. — Ce mélange, bouillant entre 20° et 70° , ne cristallise pas dans la neige carbonique, mais y devient visqueux; la densité de vapeur a été trouvée de 12,8 et 12,67; le poids moléculaire correspondant est donc voisin de 370. L'analyse du produit montre qu'il ne contient pas de soufre; la teneur en fluor est de 71,5 o/o. Le spectre infra-rouge présente une bande à $1,65 \mu$ correspondant à la liaison C—H. D'après l'intensité de l'absorption, le mélange contiendrait environ 10 o/o d'un composé hydrogéné. Ce résultat est en accord avec la teneur en fluor qui est inférieure à 76 o/o. En somme cette fraction pourrait être un mélange d'un composé hydrogéné et de fluorures de carbone.

Fraction C. — Il s'agit ici encore d'un mélange, puisque le point d'ébullition n'est pas constant. Cette fraction devient visqueuse dans la neige carbonique, sans cristalliser. La densité de vapeur a été trouvée de 14,50 et 14,57. Par suite le poids moléculaire est de 419 à 422, soit voisin de 420. Ce produit ne contient pas de soufre. La teneur en fluor est de 75,4 o/o. Le spectre infra-rouge indique la présence d'une trace de composé hydrogéné. Nous avons pu déterminer également la densité du liquide qui est de 1,84.

La teneur en fluor nous indique que le produit est un fluorure de carbone du type $(\text{CF}_2)_n$; n doit être voisin de 8 puisque le poids moléculaire est proche de 400.

En résumé nous avons établi que les produits liquides, formés au cours de la fluoration, sont constitués, d'une part, par du thiophène inattaqué et, d'autre part, par un mélange de fluorures de carbone lourds. Par la détermination de leur composition centésimale, du poids moléculaire, et en s'aidant des spectres infra-rouges, nous

avons montré que ces composés répondent à la formule brute $(CF_2)_n$. L'un de ces composés, pour lequel $n = 4$, est un corps pur paraissant saturé qui peut correspondre au perfluorocyclobutane. Nous avons indiqué quelques-unes de ses constantes physiques. Un autre corps pourrait correspondre à la formule $(CF_2)_8$.

CHAPITRE V

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

OBTENUS DANS DIVERSES CONDITIONS DE CONCENTRATION

Dans tous nos essais, nous avons utilisé un mélange de fluor et d'azote à parties égales; l'expérience nous a montré que cette dilution suffit à éviter une incandescence, même dans les cas où la concentration en fluor par rapport au thiophène est élevée.

Le fluor cesse de se retrouver à l'état libre dans les produits de la réaction lorsque le rapport fluor/thiophène est inférieur à 9.

En dehors de nos premières expériences, conduites avec des produits impurs, nous avons effectué 7 opérations. Celle utilisant le rapport 8,7/1 a été répétée trois fois; on a obtenu des résultats identiques, à la fois pour les volumes des gaz et ceux des liquides.

Les résultats de ces divers essais sont groupés dans le tableau VII. Les bilans correspondants montrent qu'on retrouve dans les produits de réaction la totalité des éléments introduits dans les expériences. En particulier, l'acide fluorhydrique formé, que l'on dose alcalimétriquement dans les granulés absorbants, correspond exactement à l'hydrogène amené par le thiophène.

Dans la seconde partie du tableau, nous avons rapporté les résultats à 1 cm³ de thiophène ayant réellement réagi dans l'appareil. On constate alors que la formation des produits fluorés liquides passe par un maximum pour la concentration en fluor de 8,7/1.

Quelle que soit la concentration en fluor, la quantité d'hexafluorure de soufre recueillie (très voisine de 280 cm³ pour 1 cm³ de thiophène) correspond à la transformation totale du soufre en ce composé gazeux (285 cm³).

La molécule organique est donc détruite et l'on peut envisager trois mécanismes pour expliquer ces résultats :

a) Fluoruration progressive du noyau, puis rupture du perfluorure obtenu, de part et d'autre de l'atome de soufre.

TABLEAU VII

Rapport Fluor/ Thiophène/Azote en molécules	Pour 1 cm ³ de thiophène mis en expérience						Pour 1 cm ³ de thiophène ayant réagi							
	CF ₄	C ₂ F ₆	C ₃ F ₈	C ₄ F ₁₀	F ₆ S	Thiophène inataqué	Fraction		CF ₄	C ₂ F ₆	C ₃ F ₈	C ₄ F ₁₀	F ₆ S	Liquides
							A	B + C						
14/1/14	226	54	50	73	280	0	total : 0,33 ⁽¹⁾		226	54	50	73	280	0,33
11/1/11	340	30,2	56,8	32,1	240	0,13	total : 0,21 ⁽²⁾		392,4	34,7	65,4	37	277	0,24
8,7/1/8,7	198	41,3	43	27,8	252	0,11	0,24 ⁽³⁾	0,27 ⁽¹⁾	223,2	46,4	48,2	31,3	283	0,57
3,5/1/3,5	94,5	25,3	27,5	21,2	91,5	0,675	total : 0,075		290	78	84,5	65	282	0,23
⁽¹⁾ Densité : 1,75						Fluor : 72,7 0/0	Soufre : 2,23 0/0		Fluorures de carbone + traces de thiophène.					
⁽²⁾ » 1,75						» 72,3 »	» 2,02 »		»					
⁽³⁾ » 1,73						» 76 »	» 0		(CF ₃) ₄					
⁽⁴⁾ » 1,00						» 75 »	» 0		Forte proportion de (CF ₃) ₈ .					

b) Coupure de la molécule de thiophène au niveau des doubles liaisons.

c) Arrachement du soufre de la molécule, puis fluoration progressive de la chaîne carbonée restante.

En ce qui concerne le premier cas, notons ici qu'on ne connaît qu'un dérivé fluoré du noyau thiophénique : le monofluorothiophène, obtenu en traitant l'iodo-2-thiophène par le trifluorure d'antimoine, au sein du nitrométhane (62), avec un rendement très faible (10 o/o). Il semble donc que les dérivés fluorés du noyau thiophénique soient d'obtention difficile.

Dans le deuxième mécanisme, on admet que la molécule de thiophène se coupe au niveau des doubles liaisons et l'on doit obtenir les deux chaînons $C-C$ et $C-S-C$. Le premier peut conduire à l'hexafluoroéthane, que nous obtenons dans nos réactions. Le second peut donner le fluorure $CF_3-SF_4-CF_3$ et, par rupture, le composé CF_3-SF_5 . Ce dernier, seul connu, est un gaz bouillant à $-20^{\circ}4$ et fondant à $-86^{\circ}9$ (63). Ces propriétés physiques le distinguent nettement des gaz que nous avons trouvés dans les produits de nos expériences.

Les faits observés conduisent donc à l'arrachement par le fluor du soufre du noyau. Le reste de la molécule donne une chaîne linéaire en C_4 , peut être transitoirement insaturée, qui peut évoluer de deux façons :

a) Fluoration conduisant au fluorure saturé C_4F_{10} et aux composés C_3F_8 , C_2F_6 et CF_4 , ce dernier en abondance.

b) Cyclisation donnant le composé $(CF_2)_4$ et aussi $(CF_2)_8$.

Cette dernière réaction peut se faire selon l'équation :



avec un rapport fluor/thiophène égal à 9.

Nous avons expérimenté avec le rapport très voisin 8,7 et c'est là que nous avons obtenu le maximum de produits liquides.

Il ne semble pas que l'on puisse expliquer la formation des grandes quantités de fluorures de carbone gazeux à partir de $(CF_2)_4$, car ce composé paraît relativement stable vis-à-vis du fluor : on le retrouve, en effet, dans les opérations conduites avec un excès de fluor.

Ces résultats sont différents de ceux obtenus dans la fluoration de la pyridine (22). Cette dernière conserve son atome d'azote et donne une perfluoropipéridine dont la destruction conduit ensuite au fluorure de carbone linéaire en C_5 et probablement au trifluorure d'azote F_3N . Par contre le thiophène perd son atome de soufre ; il se forme de l'hexafluorure de soufre et, à côté du fluorure de carbone linéaire en C_4 , une quantité relativement importante de fluorures probablement cycliques.

Ce comportement opposé des deux hétérocycles vis-à-vis du fluor peut être rapporté à leur stabilité propre, qui est fonction de l'énergie de résonance, telle que la définit Pauling. Cet auteur indique 43 kilocalories par molécule dans le cas de la pyridine et 31 pour le thiophène, qui est donc moins stable. Mais il nous semble que doivent intervenir, d'une façon prépondérante, les affinités respectives du fluor pour l'azote et le soufre. La formation du fluorure d'azote à partir des éléments dégage 26 kilocalories par molécule tandis que celle du fluorure de soufre correspond à 262 kcal/mol.

En résumé, il ressort de ces diverses expériences que le mode d'attaque de la molécule de thiophène est le suivant :

a) Arrachement du soufre qui passe à l'état d'hexafluorure de soufre.

b) La chaîne en C_4 libérée subit alors en partie une cyclisation probable avec formation de $(CF_2)_4$ et vraisemblablement de $(CF_2)_8$.

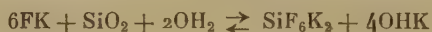
Une autre portion de la chaîne libérée se transforme en fluorures de carbone saturés : CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 et C_4F_{10} .

CONCLUSIONS

Nous avons étudié l'action du fluor sur le thiophène, en phase gazeuse, ce qui nous a amené à résoudre les problèmes suivants :

DOSAGE DU FLUOR ET DU SOUFRE DANS LES COMPOSÉS MINÉRAUX ET ORGANIQUES

Nous avons montré que, tandis que les dosages gravimétriques du fluor à l'état de fluorure de calcium ou de bismuth, ou le dosage volumétrique au nitrate de thorium sont faussés par la présence de sulfates, la méthode à la silice ne l'est pas. La réaction d'équilibre :



rendue quantitative par la technique de Ryss, peut être étendue au cas des prises d'essai de l'ordre de 25 mg. de fluor.

D'autre part on peut doser les sulfates à l'état de sulfate de baryum en présence de fluorures en complexant ces derniers en fluoborates.

La minéralisation est assurée par une méthode utilisant la combustion dans l'oxygène, à l'extrémité d'un tube de platine, d'un courant d'hydrogène chargé de vapeurs du produit à analyser. L'appareil est construit en matières plastiques résistant à la fois à l'acide fluorhydrique et à l'anhydride sulfurique. Le soufre est finalement amené à l'état de sulfate de potassium, et le fluor donne le fluorure.

La méthode permet de doser le fluor et le soufre avec une précision de 1 o/o, la prise d'essai de chaque élément étant de 25 mg. Elle a été essayée avec le monofluorobenzène, le thiophène, le tétrafluorure de carbone, l'hexafluorure de soufre, un fréon.

MÉTHODE DE FLUORATION

Elle est caractérisée par :

1) L'emploi de fluor d'une pureté au moins égale à 99,5 o/o, grâce à l'utilisation de l'appareil à anode de nickel de Lebeau et Damiens, et à une électrolyse préalable des bains conduisant à une teneur en oxyde de fluor inférieure à 0,5 o/o.

2) La mesure du volume de fluor effectuée avec un débitmètre dans lequel l'halogène est séparé du liquide manométrique par un matelas inerte d'hexafluorure de soufre.

3) L'écoulement régulier du thiophène, pour un débit de 1 cm³ à l'heure, à l'aide d'un dispositif automatique utilisant une vis micrométrique mue par un moteur électrique alimenté sous tension constante.

4) L'arrêt total de l'acide fluorhydrique formé au cours de la réaction.

5) La condensation des produits de fluoration dans des pièges à neige carbonique et air liquide.

SÉPARATION ET ANALYSE DES COMPOSÉS FLUORÉS GAZEUX

Par la méthode préconisée par Lebeau et Damiens pour les mélanges de carbures d'hydrogène, nous avons pu isoler les constituants de nos produits gazeux par groupes de deux, et effectuer ensuite l'analyse par voie chimique.

Nous avons montré que, pour les basses pressions, les données que l'on trouve dans la littérature sur la tension de vapeur de l'hexafluorure de soufre donnent, par extrapolation, des chiffres erronés. Grâce à un nouveau type de cryostat il nous a été possible de maintenir la température d'un échantillon gazeux constante à $\pm 0,01$ pour toute valeur comprise entre -190° et -80° . Nous avons alors pu effectuer de nouvelles mesures de la tension de vapeur de F₆S aux basses températures. Nous avons établi la relation :

$$\log p (\text{mm.}) = 2,78753 - \frac{624,29}{T} + 0,014731T$$

qui traduit correctement les valeurs expérimentales pour les pressions inférieures à une atmosphère.

Ces données, jointes à l'emploi du cryostat, nous ont permis de séparer à l'état pur les constituants du mélange gazeux, montrant ainsi que la méthode de Lebeau et Damiens s'applique encore quand les courbes de tension de vapeur ne sont décalées que de 15° les unes par rapport aux autres.

Nous avons établi, d'autre part, que les produits gazeux obtenus au cours de la fluoration du thiophène en phase gazeuse sont constitués par un mélange des fluorures de carbone CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_{10} et d'hexafluorure de soufre.

ANALYSE DES PRODUITS DE FLUORATION LIQUIDES

En raison de la volatilité de l'un des constituants, nous avons mis au point une semi-microcolonne de rectification.

Nous avons établi que les produits liquides sont constitués d'une part par du thiophène inattaqué, et, d'autre part, par un mélange de fluorures de carbone lourds répondant à la formule $(\text{CF}_2)_n$, n étant égal à 4 ou 8 suivant les fractions. Le premier de ces composés est un corps saturé dont nous avons déterminé les points de fusion, ébullition, densité du liquide et de la vapeur, spectre infra-rouge proche. Ces résultats, qui conduisent au perfluorocyclobutane, ne concordent pas avec les constantes du produit décrit sous ce nom dans la littérature.

MODE D'ATTAQUE DE LA MOLÉCULE DE THIOPHÈNE

Nous avons effectué des essais dans diverses conditions de concentration en fluor par rapport au thiophène qui nous ont permis de constater que :

1) il ne se forme pas dans ces conditions de composé fluoré du noyau, ni le dérivé $\text{CF}_3 - \text{SF}_5$ dont la présence aurait indiqué la rupture du noyau au niveau des doubles liaisons ;

2) le soufre est arraché de la molécule et transformé en F_6S ;

3) le chaînon à 4 atomes de carbone restant est d'une part transformé en la série des fluorures de carbone saturés de CF_4 à C_4F_{10} et d'autre part, il semble se cycliser en fournissant le composé $(\text{CF}_2)_4$ et probablement aussi $(\text{CF}_2)_8$.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. LEBEAU et A. DAMIENS. — *C. R.*, 1926, **183**, 677.
- (2) J. H. SIMONS et L. P. BLOCK. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2962.
- (3) W. T. MILLER, J. D. CALFEE et L. A. BIGELOW. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 198.

- (4) K. FREDENHAGEN. — *Z. Physik. Chem.*, 1933, A **164**.
- (5) L. PAULING. — *The Nature of the chemical Bond*, 2^e éd., Cornell University Press, N. Y., 1945, 53.
- (6) O. RUFF et M. GIESE. — *Ber.*, 1936, **69** B, 598.
- (7) W. RÜDORFF et G. RÜDORFF. — *Z. anorg. Chem.*, 1947, **253**, 281.
- (8) B. HUMISTON. — *Journ. Phys. Ch.*, 1919, **23**, 572.
- (9) K. FREDENHAGEN et G. CADENBACH. — *Ber.*, 1934, **67**, 928.
- (10) L. A. BIGELOW et J. H. PEARSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 2773.
- (11) W. T. MILLER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 341.
- (12) J. D. CALFEE et L. A. BIGELOW. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 2072.
- (13) N. FUKUHARA et L. A. BIGELOW. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 427.
- (14) N. FUKUHARA et L. A. BIGELOW. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3552.
- (15) J. D. CALFEE, N. FUKUHARA et L. A. BIGELOW. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 267.
- (16) D. S. YOUNG, N. FUKUHARA et L. A. BIGELOW. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1171.
- (17) E. H. HADLEY et L. A. BIGELOW. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 3302.
- (18) N. FUKUHARA et L. A. BIGELOW. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 788.
- (19) N. FUKUHARA et L. A. BIGELOW. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 2792.
- (20) R. Y. TOMPSON, P. TARRANT et L. A. BIGELOW. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 2187.
- (21) G. H. CADY, A. V. GROSSE, E. J. BARBER, L. L. BURGER et Z. D. SHELDON. — *Ind. eng. Chem.*, 1947, **39**, 290.
- (22) R. N. HASZELDINE. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 1966.
- (23) *Fluorine Chemistry*, J. H. SIMONS ed, Academic Press, N. Y., 1950, **1**, 375.
- (24) F. SMITH. — *Ann. Reports Prog. Chem.*, 1947, **44**, 86.
- (25) M. P. MATUSZACK et D. R. BROWN. — *Ind. eng. Chem., Anal. éd.*, 1945, **17**, 100.
- (26) L. DOMANGE. — *B. S. C.*, 1942 [5], **9**, 96.
- (27) GOOCH et KOBOYASHI. — *Am. J. Sci.*, 1918, **35**, 370.
- (28) A. TRAVERS. — *C. R.*, 1921, **173**, 836.
- (29) A. WASSILIEV et N. MARTINOFF. — *Z. anal. Chem.*, 1935, **103**, 107.
- (30) W. GEFFEKEN et H. HAMAN. — *Z. anal. Chem.*, 1938, **114**, 15.
- (31) W. SIEGEL. — *Z. angew. Chem.*, 1929, **42**, 856.
- (32) I. G. RYSS et P. BESZMEÑOVA. — *Zav. Lab.*, 1935, **4**, 163.
- (33) E. FRÉMY. — *Ann. Chim. Phys.*, 1856 [3], **47**, 5.
- (34) P. MOUGNAUD. — *Th. Doct. Pharm.*, Paris, 1931.
- (35) K. WIECHERT et M. BURANDT. — *Z. anal. Chem.*, 1948, **128**, 508.
- (36) N. A. PORFIREV et A. A. BARKOWSKII. — *Zav. Lab.*, 1934, **3**, 1089.
- (37) P. J. ELVING et W. B. LIGETT. — *Proc. Ind. Acad. Sci.*, 1942, **52**, 128.
- (38) W. SCHUMB et K. RADIMER. — *Anal. Chem.*, 1948, **20**, 871.
- (39) G. CADENBACH. — *Z. angew. Chem.*, 1933, **46**, 130.
- (40) W. D. TREADWELL et M. ZÜRCHER. — *Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 1371.
- (41) O. RUFF et R. KEIM. — *Z. anorg. Chem.*, 1931, **201**, 250.
- (42) P. J. ELVING et W. B. LIGETT. — *Ind. eng. Chem., Anal. éd.*, 1942, **14**, 449.
- (43) D. N. HUBARD et A. L. HENNE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1078.
- (44) DREHSCHMITT. — *Berl.-Lung. Untersuchungsmethoden*, 8 Aufl, Bd. 4, 97.
- (45) M. PICON. — *B. S. C.*, 1949 [5], **16**, 299.

- (46) E. LOWRY et A. NASINI. — *Proc. Roy. Soc.*, 1929, A **123**, 686.
 - (47) W. STEINKOPF. — *Die Chemie des Thiophens*, Dresde, 1941, 12.
 - (48) A. G. NASINI. — *Proc. Roy. Soc.*, 1929, A **123**, 170.
 - (49) SCHIFF. — *Ber.*, 1885, **18**, 1601.
 - (50) A. F. HOLLEMANN et J. W. BECKMANN. — *Rec. Trav. Ch. P.-B.*, 1904, **23**, 230.
 - (51) F. SWARTS. — *J. Chim. Phys.*, 1931, 622.
 - (52) GRIGNARD. — *Traité de chimie organique*, 1936, **4**, 149.
 - (53) P. LEBEAU et A. DAMIENS. — *C. R.*, 1930, **191**, 939.
 - (54) W. C. SCHUMB et E. L. GAMBLE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 4302.
 - (55) L. DOMANGE et J. NEUDÖRFFER. — *B. S. C.*, 1949 [5], **16**, 728.
 - (56) P. LEBEAU et A. DAMIENS. — *Ann. Chim.*, 1917 [9], **8**, 221.
 - (57) O. RUFF et R. KEIM. — *Z. anorg. Chem.*, 1930, **192**, 254.
 - (58) O. RUFF. — *Z. angew. Chem.*, 1933, **46**, 739.
 - (59) J. D. PARK, A. F. BENNING, F. B. DOWNING, J. F. LUCIUS et R. C. MC HARNES. — *Ind. eng. Chem.*, 1947, **39**, 354.
 - (60) A. F. BENNING, F. B. DOWNING et R. C. MC HARNES. — U. S. Patent 2 384 821 (18/9/45).
 - (61) J. HARMON. — U. S. Patent 2 404 374 (23/7/46).
 - (62) VAN VLECK. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 3256.
 - (63) G. A. SYLVEY et G. H. CADY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 3624.
 - (64) F. C. HAHN et E. E. REID. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, **46**, 1651.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Propriétés physiques de quelques composés fluorés
du carbone.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 16 avril 1952.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. CHATELET.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

